This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

**A propos de ce livre**

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

**Consignes d'utilisation**

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

**À propos du service Google Recherche de Livres**

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

C. CHABRIÉ

# CHIMIE APPLIQUÉE

MASSON & Cie, EDITEURS, 120, BOULd St-GERMAIN, PARIS VIe
Majoration temporaire
10% du prix marqué
(Décision du Syndicat des Éditeurs du 27 Juin 1977)

Chem 7109.05.5

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787-1855)
OF BOSTON

FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY

ALPHONSE PICARD & FILS
EDITEURS
82 RUE BONAPARTE
PARIS VI ARROND.
LIBRAIRIE ANCIENNE D'OCCASION

# TRAITÉ

DE

# CHIMIE APPLIQUÉE

—

TOME PREMIER

**Le Traité de Chimie appliquée** est publié en deux volumes :

TOME I : Notions sur le matériel employé dans les industries chimiques. — Épuration des eaux. — Grande industrie chimique. — Extraction des composés du potassium. — Métallurgie. — Chaux, mortiers et ciments. — Combustibles. — Saponification des graisses. — Industrie sucrière.
1 volume in-8, avec 271 figures dans le texte, relié en toile anglaise.... **22** fr.

TOME II : Matières amylacées, fabrication de l'alcool. — Industrie du bois et des textiles. — Carbures, acides, alcools, phénols, alcaloïdes, produits utilisés en pharmacie, en photographie, en pyrotechnie. — Verrerie, céramique, matières colorantes minérales. — Matières colorantes organiques, éléments de teinture, impression. — Parfums. — Matières alimentaires.
1 volume in-8, relié toile anglaise (*sous presse*).

1445-04. — CORBEIL. Imprimerie ÉD. CRÉTÉ.

# TRAITÉ

DE

# CHIMIE APPLIQUÉE

PAR

**C. CHABRIÉ**

CHARGÉ DU COURS DE CHIMIE APPLIQUÉE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

---

## TOME PREMIER

NOTIONS SUR LE MATÉRIEL EMPLOYÉ DANS LES INDUSTRIES CHIMIQUES
ÉPURATION DES EAUX. — GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE
EXTRACTION DES COMPOSÉS DU POTASSIUM. — MÉTALLURGIE
CHAUX, MORTIERS ET CIMENTS. — COMBUSTIBLES
SAPONIFICATION DES GRAISSES. — INDUSTRIE SUCRIÈRE

---

PARIS
MASSON ET C^ie^, ÉDITEURS
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1905

Chem 7109.05.5

Tous droits de traduction et de reproduction réservés pour tous pays.

Published the 10 July 1905. Privilege of copyright in the United States reserved under the Act approved, March 3 1905, by Masson et C^ie^, Paris.

# TABLE DES MATIÈRES

## DU TOME PREMIER


**Introduction** ..... XI à XXXVIII

*Avant-propos* ..... XXXIX

**Considérations concernant les intérêts des personnes dans l'industrie** ..... 1

I. Les sociétés industrielles ..... 3
II. Les brevets d'invention ..... 8
III. Les moyens d'assurer la sécurité du travail dans les fabriques de produits chimiques ..... 14

**Notions sur le matériel employé dans les usines de produits chimiques** ..... 25

Transport de force ..... 25
Transport des matériaux ..... 26
Appareils de filtration ..... 35
Appareils de triage mécanique ..... 38
Appareils d'évaporation et de cristallisation ..... 49
Appareils de distillation ..... 52
Presses ..... 56
Appareils d'extraction ..... 60
Appareils de chauffage ..... 64

**Notions générales sur le chauffage industriel et les fours à gaz** ..... 76

Classification des fours à gaz ..... 78

**Étude sur l'eau au point de vue industriel** ..... 86

Eaux naturelles ..... 87
Procédés employés pour purifier les eaux ..... 90
Eaux résiduaires ..... 110
Procédés employés pour le traitement des eaux des villes ..... 112
*Hydrogène et oxygène* ..... 125

**Grande industrie chimique** ..... 129

Considérations générales ..... 129

*Industrie de l'acide sulfurique* ..... 130

Fabrication de l'acide sulfurique hydraté ordinaire ..... 131
Fabrication de l'anhydride sulfurique et des acides sulfuriques renfermant de l'anhydride ..... 163

*Les phosphates et les superphosphates* ..... 171

Le phosphore ..... 178

*Sulfates d'alumine et vitriols* ..... 182

Sulfure de carbone ..... 190

*Les composés de la soude* ..... 193
Extraction du chlorure de sodium ..... 193
Fabrication du sulfate de soude ..... 200
Fabrication du carbonate de soude et de la soude caustique ..... 210
Fabrication de la soude et du chlore électrolytiques ..... 237
Chlorate et hypochlorite de sodium ..... 242
Peroxyde de sodium ..... 243
Industrie de l'acide borique et du borax ..... 244
*Industrie du chlore* ..... 250
Extraction du brome ..... 269
Extraction de l'iode ..... 272
*Industrie des composés du potassium* ..... 275
(Chlorure, carbonate, sulfate, hydrate, hypochlorite, chlorate de potassium).

**Métallurgie** ..... 293
*Les métaux alcalins* ..... 293
Lithium ..... 293
Sodium ..... 298
Potassium ..... 302
Rubidium ..... 303
Cœsium ..... 307
*Les métaux alcalino-terreux* ..... 312
Calcium. — Srontium. — Baryum ..... 312
*Magnésium* ..... 313
*Zinc* ..... 317
Cadmium ..... 330
Indium ..... 334
Gallium ..... 339
*Aluminium* ..... 344
*Nickel* ..... 367
Cobalt ..... 375
*Métallurgie du fer* ..... 383
Fabrication de la fonte ..... 392
Fer et acier ..... 396
*Les métaux préparés au four électrique* ..... 420
Les fours électriques ..... 420
Chrome ..... 423
Manganèse ..... 428
Molybdène ..... 432
Tungstène ..... 435
Uranium ..... 437
Vanadium ..... 440
Acier électrique ..... 443
*Produits non métalliques préparés au four électrique* ..... 450
Borure de carbone. — Siliciure de carbone. — Carborundum ..... 451
Alumine cristallisée préparée au four électrique ..... 452
Alumine préparée au chalumeau oxhydrique (rubis Verneuil) ..... 453
Phosphore électrique ..... 455
*Métallurgie du plomb* ..... 464
*Métallurgie du cuivre* ..... 483
*Métallurgie du mercure* ..... 511
*Métallurgie de l'argent* ..... 518
*Métallurgie de l'or* ..... 558
Arsenic et ses dérivés oxygénés ..... 602
Antimoine ..... 613
Bismuth ..... 625
Étain ..... 631
Platine et iridium ..... 640

**Chaux, mortiers et ciments** ..... 646
*Sur quelques produits industriels se rattachant aux mortiers et ciments* ..... 671

**Les combustibles** ..... 680
*Les combustibles solides* (bois, tourbe, lignite, houille, coke, charbon de cornue, agglomérés) ..... 680
*Les combustibles liquides* (huiles de pétrole, huile de schiste, huile de lignite, goudron de houille) ..... 701
*Les combustibles gazeux* (gaz naturels, air carburé, gaz Riché, gaz de générateur, gaz à l'eau, gaz à l'huile, gaz au bois et à la tourbe, gaz de houille) ..... 710
Incandescence par le gaz ..... 723
Acétylène ..... 728

**Composés ammoniacaux** ..... 733
Sulfate d'ammoniaque ..... 735
Eaux ammoniacales concentrées, alcali volatil et gaz ammoniac liquéfié ..... 736

**Industries fondées sur la saponification des corps gras** ..... 738
*Généralités sur les corps gras* ..... 742
Lécithine ..... 746
*Savons de Marseille* ..... 776
Savons durs ordinaires ..... 785
Savons mous ..... 791
Savons de toilette ..... 795
Savons résineux ..... 799
Savons silicatés ..... 800
Savons médicinaux ..... 801
Falsification des savons ..... 803
*Glycérine* ..... 805
Glycérophosphate de chaux ..... 810
*Chandelles et bougies* ..... 811

**Industrie sucrière** ..... 821
Les betteraves ..... 826
Les sucres ..... 828
Culture de la betterave ..... 839
*Fabrication du sucre de betterave* ..... 845
Sucre de canne ..... 863
Raffinage du sucre ..... 866
*Note additionnelle I* ..... 868
Stérilisation des eaux par l'ozone ..... 868
*Note additionnelle II* ..... 873
Grillage mécanique de la pyrite ..... 873

# INTRODUCTION

## I

L'enseignement de la chimie appliquée a pris en France pendant ces dernières années une extension considérable.

C'est que des besoins nouveaux se sont révélés et que des préjugés anciens se sont atténués ou ont disparu.

Des hommes de grande valeur ont signalé les périls que couraient plusieurs de nos industries nationales, si elles ne faisaient à la science un plus large appel. Ils nous ont montré des industries d'origine française émigrant en partie à l'étranger, les savants allemands mettant au service des industriels leur haute science, leur expérience, leurs méthodes, leur talent d'investigation et de recherches ; enfin, ils nous ont montré la prospérité qui en est résultée pour les établissements qui les ont consultés ou se les sont attachés.

Un discours éloquent de M. Adrian (1), ancien président de la chambre syndicale des produits chimiques, traitait récemment avec force cette grave question. M. Adrian y rappelait que Fourcroy et Vauquelin, avec la collaboration de De Serres, ont fondé la première maison de produits chimiques, et que les savants de la première moitié du XIX^e^ siècle ont cru pouvoir réaliser des bénéfices dans l'industrie sans déchoir ; il a fait voir combien, dans cette période, l'industrie française était florissante ; comment Liebig, lorsqu'il vint à Paris, fut si frappé de cette prospérité industrielle due à la collaboration de nos savants, qu'il se fit bientôt en Allemagne le promoteur d'un pareil mouvement d'association entre les industriels et les professeurs des Universités ; comment ce mouvement n'a cessé de s'étendre au plus grand bénéfice des usines allemandes, tandis que chez nous les savants se renfermaient de plus en plus dans leurs laboratoires de science pure, et se détournaient des applications.

Cet appel d'un industriel à la science est significatif. Il fait voir que l'industrie s'oriente chaque jour davantage dans une voie scientifique.

(1) *Bulletin de la Chambre syndicale des produits chimiques de Paris.* Discours prononcé par M. Adrian à la séance de fin d'année de l'Institut de Chimie appliquée (juillet 1904).

S'il est vrai, comme on le prétend quelquefois, qu'il y ait eu un temps où il suffisait pour faire vite fortune de fabriquer tant bien que mal un produit médiocre que l'on vendait cher, ce temps n'est plus. La meilleure, et je dirais volontiers la seule manière de réussir aujourd'hui dans l'industrie est d'obtenir de bons produits en suivant toutes les phases de la fabrication d'assez près pour que leur prix reste rémunérateur. Et cela est si vrai que l'on a vu successivement toutes les usines qui ne se sont pas décidées à suivre les progrès de la science chimique perdre leur clientèle, tandis que celles qui établissaient dans des locaux bien aménagés des chimistes habiles et convenablement remunérés en étaient récompensées par une prospérité sans précédent.

Il faut donc à nos industries beaucoup de chimistes, et il s'ouvre là pour nos jeunes gens des carrières intéressantes, lucratives et honorables. C'est rendre un grand service à notre pays que de lui former des chefs d'industrie et des collaborateurs éclairés et compétents.

Les universités françaises l'ont compris. A Nancy, à Lyon, à Lille, à Bordeaux des enseignements de science appliquée, et particulièrement de chimie industrielle, ont été créés et pourvus des meilleurs maîtres et des laboratoires les mieux organisés.

A Paris, une difficulté particulière et d'un ordre délicat se présentait; on se faisait très justement scrupule d'introduire à la Faculté des sciences une nouvelle classe d'étudiants plus préoccupés, semblait-il, de questions pratiques que des vérités purement scientifiques. La vieille Sorbonne, même rajeunie, a gardé d'excellentes traditions de travail désintéressé, pour lesquelles il était permis de redouter le voisinage d'un enseignement plus utilitaire. Aussi, est-ce en dehors de l'Université que s'est organisée la première école, l'École municipale de physique et de chimie de la ville de Paris.

Mais, quand le succès très mérité de cet établissement, sous la direction de Schutzenberger d'abord et ensuite de M. Lauth, quand le développement merveilleux de l'Institut de chimie de Nancy, fondé par M. Haller, eurent montré combien cette nouvelle direction des études scientifiques était appréciée et par la jeunesse et par les industriels, Ch. Friedel, appuyé par M. Berthelot et par quelques membres du Parlement, jugea le moment venu d'établir à l'Université de Paris un enseignement pratique de la chimie dans des laboratoires dont l'ensemble constitue aujourd'hui ce qu'on appelle l'Institut de chimie appliquée.

C'est un grand honneur pour cet Institut d'avoir eu comme fondateur et comme parrain deux savants illustres qui ont porté si loin leurs découvertes, et c'est pour continuer cette glorieuse tradition que la succession de Friedel, premier directeur de l'établissement, a été dévolue à M. Moissan, qui a donné une nouvelle impulsion à l'Institut de chimie appliquée.

Il serait délicat pour moi de m'étendre sur les résultats obtenus par notre enseignement, mais il m'est permis de parler de l'effet produit sur nos élèves par la fréquentation des cours de la Faculté des sciences.

Ni les nouveaux étudiants n'ont été réfractaires à l'enseignement théorique, ni la Sorbonne n'a eu, je crois, à regretter de les avoir admis. Ils ont compris que toute application n'est que la conséquence d'un fait scientifiquement établi et qu'il faut à tout chimiste d'industrie une forte base de connaissances théoriques. Suivant les mêmes cours de chimie que les aspirants aux certificats et diplômes d'études supérieures, ils ont été séduits par l'enseignement de la Faculté : ils en ont saisi la haute portée et en ont recueilli le fruit. L'Institut de chimie appliquée leur a, de son côté, réservé ses leçons et ses travaux pratiques, et ils ont trouvé par suite dans l'Université à la fois la grande culture scientifique et l'enseignement technique qui leur étaient tous deux nécessaires.

Ainsi l'expérience a prouvé que l'Université, qui a pour mission de faire des savants et des professeurs, peut être aussi pour les futurs industriels une éducatrice de premier ordre.

Faut-il cependant répondre encore à une objection qui a pu venir à l'esprit ? On a pu se demander si un professeur qui n'a pas pratiqué l'industrie est capable de bien connaître les questions de chimie industrielle. Il me paraît incontestable qu'un homme qui a un savoir étendu pourra, en visitant un grand nombre d'usines et en s'entretenant avec leurs directeurs techniques, en étudiant de plus les brevets et les ouvrages spéciaux, arriver à posséder une compétence spéciale suffisante pour donner à ses élèves un enseignement solide et précis. Il y sera aidé encore par les relations qu'il formera avec les industriels et surtout avec ses anciens élèves, devenus eux-mêmes chefs d'industrie, auprès desquels il trouvera de précieuses indications et des leçons dont il profitera pour lui-même et pour les nouvelles générations d'étudiants.

Mais que deviendront, au milieu de ces occupations, les devoirs du professeur absorbé par les questions de chimie industrielle ?

Visitera-t-il ses élèves en leur accordant assez de temps pour discuter avec eux leurs idées ou pour examiner les produits de leurs travaux ?

Ne négligera-t-il pas l'étude de ces principes de science pure que l'on trouve à la source de toute application industrielle?

C'est ici une question de conscience et d'honneur professionnel. Il devra se rappeler, tout en cherchant à se tenir en contact avec l'industrie, qu'il est avant tout un professeur et un homme de science.

## II

Ce livre est un traité de chimie appliquée : de là son caractère, son plan et sa forme.

Il s'adresse à des chimistes, non à des ingénieurs, et de ces chimistes les uns sont des étudiants, les autres travaillent dans des laboratoires industriels.

Il était dès lors inutile d'entrer, sur la métallurgie par exemple, dans des détails de calcul ou de construction, dont jamais chimiste n'aura besoin, ou qu'il trouverait, s'il le fallait, dans des livres spéciaux qui ne manquent pas. Il était, au contraire, tout à fait utile d'exposer longuement les méthodes de préparation des produits chimiques industriels et leurs propriétés susceptibles d'application.

Il fallait, d'autre part, s'adressant à des chimistes qui ont l'habitude des manipulations de laboratoire et qui doivent chercher sans cesse à imaginer des réactions plus avantageuses, insister sur la description des opérations, sur le temps nécessaire aux réactions, sur la nature des appareils les meilleurs à employer. Il fallait en outre tenir compte du fait que les chimistes manquent souvent de notions mathématiques un peu élevées et s'en tenir à des explications théoriques qui exigent peu de connaissances mathématiques.

Ainsi le livre devait être descriptif, riche en documents pratiques, élémentaire enfin.

Le plan de l'ouvrage m'a été imposé aussi par l'intérêt de ceux qui auront à le consulter.

Les chimistes déjà spécialisés dans une industrie n'y chercheront que la partie relative à la science qui les intéresse ; il suffit pour eux que le chapitre de leur industrie soit facile à trouver.

Les étudiants risquent d'être arrêtés par une difficulté, au début du moins : ils doivent suivre de front les cours de chimie appliquée et les cours de chimie pure ; leurs connaissances en chimie générale sont courtes lorsqu'ils commencent la chimie appliquée. J'ai donc cru avantageux de faire précéder les parties descriptives de généralités faciles à étudier et se rapportant à la chimie appliquée, telles que la question très importante et très intéressante du matériel industriel en insistant sur les appareils de chauffage.

L'étude de l'eau destinée aux usages industriels et des procédés connus de sa purification s'imposait ensuite, à cause du rôle prépondérant de ce liquide indispensable à toute opération chimique sous une forme ou sous une autre.

En ce qui concerne l'ordre des produits chimiques décrits, j'ai tenu compte de trois considérations.

La première est celle qui vient tout de suite à l'esprit et qui consiste à décrire d'abord les produits les plus indispensables ou les plus simples, tels que ceux de la grande industrie, les bases alcalines et les acides minéraux et les composés qui s'y rattachent comme les chlorures décolorants, les phosphates, les sulfates, les borates, et certains éléments comme le soufre, le chlore, le brome et l'iode.

Après avoir parlé des réactifs fournis par l'industrie des composés de la soude et de la potasse, il était logique de passer à l'étude des corps simples, c'est-à-dire à la métallurgie et à la fabrication de quelques produits spéciaux obtenus à haute température, puis à celle des substances qui entrent dans la construction des édifices, tels que les mortiers et les ciments. C'est, en effet, l'ordre qui sera suivi dans la première et dans la plus importante partie de ce volume. Mais, pour la suite, on pouvait hésiter entre le parti d'achever l'étude de la chimie minérale ou bien de réserver les chapitres spéciaux de la céramique, de la verrerie et des matières colorantes minérales pour le second volume de l'ouvrage avec la description des industries également spéciales de la chimie organique comme la fabrication des colorants organiques, celle des parfums, des produits de la fermentation, du traitement des peaux et des substances textiles, etc... Cela avait l'avantage de laisser pour achever ce premier volume les parties les plus simples de la chimie organique : celles des carbures, des acides gras et des hydrates de carbone. Et cette considération de simplicité théorique des industries des combustibles, des savons, des bougies et des matières sucrées n'a pas été étrangère à la décision que j'ai prise de les traiter dans la seconde partie du tome premier.

Encore ai-je renvoyé l'étude de certains composés hydro-carbonés obtenus par la fermentation au tome second, me limitant ici à l'exposé de l'industrie sucrière proprement dite.

Il semblera d'ailleurs à tout le monde, que les combustibles doivent être étudiés parmi les premiers des composés organiques et même avant certains produits minéraux de moindre importance. Il ne paraîtra pas illogique, je pense, de traiter les produits de la saponification des graisses par les alcalis dans le volume où les alcalis ont été étudiés, d'autant plus que les savons ont une analogie d'usage très étroite avec les carbonates alcalins.

L'introduction de l'industrie sucrière aussitôt après celle des matières grasses m'a paru convenable pour les deux premières raisons qui m'ont guidé jusqu'ici : la facilité relative de son étude pour des élèves ayant suivi seulement pendant un an les cours de chimie de la Faculté, et la parenté chimique assez étroite des hydrocarbures, des acides gras

et des hydrates de carbone. Ma décision a été prise aussi par la considération de l'importance considérable de la production sucrière en France; en sorte que j'ai réuni dans ce volume par des liens scientifiques suffisants les plus considérables des industries chimiques et les plus accessibles aux jeunes chimistes.

J'ai parlé du caractère et du plan de l'ouvrage; il me reste à justifier sa forme.

On pouvait désirer lui donner la forme plus maniable d'un simple précis; mais il est aisé de voir qu'il est très difficile de traiter un sujet aussi vaste dans un petit livre.

Il eût été tentant de réunir en plusieurs gros volumes tous les renseignements dont les industriels peuvent avoir besoin. L'ouvrage n'aurait pu alors en aucune manière convenir à l'enseignement de ces jeunes chimistes en qui nous avons mis nos plus ambitieuses espérances. Il restait donc la forme intermédiaire entre le précis et le dictionnaire, celle d'un traité contenant des faits nombreux présentés avec assez de clarté; c'est le but que je me suis proposé.

Pour l'atteindre, j'ai visité un grand nombre d'établissements industriels, j'ai étudié beaucoup de brevets, et recueilli le plus grand nombre possible d'avis autorisés. La besogne m'a été facilitée souvent par des ouvrages faits par des hommes d'une haute compétence.

Loin de dissimuler ces sources excellentes de documents, je les citerai dans les chapitres pour lesquels elles m'ont apporté la plus précieuse contribution. Je crois même convenable d'exprimer ici à leurs auteurs la reconnaissance la plus sincère et de citer quelques-uns de ces ouvrages. C'est d'abord le traité justement célèbre de Lunge sur l'Industrie de la Soude qui peut être considéré comme le modèle des livres de chimie industrielle. Par sa clarté, la précision extrême dans les détails, ce livre restera toujours excellent. Sa date un peu ancienne fait qu'on doit le compléter sur certains points au lieu de n'en donner qu'un résumé fidèle, et c'est dommage; on peut toujours craindre de s'éloigner d'un tel modèle. J'ai voulu, pour le chapitre de l'industrie de la soude, faire exécuter presque tous les dessins des appareils d'après les modèles existant actuellement dans les usines françaises, mais la méthode d'exposition a été autant que possible celle du livre de l'éminent professeur de Zurich.

Dans la métallurgie du fer j'ai été aidé par la lecture de l'ouvrage de Ledebur, très justement apprécié des métallurgistes.

Pour celle des autres métaux, j'ai fait de nombreux emprunts au traité de Knab, principalement pour les questions historiques très savamment traitées par l'auteur. Le petit livre de M. Weiss sur la métallurgie du cuivre m'a été aussi fort utile. Les ouvrages de M. Delhotel et de M. Guichard sur les procédés de purification de l'eau m'ont

servi souvent dans le chapitre consacré à cette importante question.

Le traité de chimie minérale de M. Sorel et ses articles dans l'encyclopédie de Fremy, quoiqu'un peu anciens déjà, ont toute la valeur qu'ils doivent à l'ingénieur de grand mérite et à l'industriel expérimenté qu'était leur auteur.

Si j'ai dû, dans le chapitre consacré aux graisses, apporter une contribution personnelle à la partie théorique, surtout en ce qui concerne la lécithine, j'ai trouvé des indications pratiques précieuses dans le traité de savonnerie de M. Moride.

Enfin, la partie consacrée à l'industrie sucrière expose avec la plus grande fidélité les méthodes et les opérations si bien décrites par M. Horsin-Déon dans son superbe et volumineux ouvrage sur ce sujet.

La plupart de ces excellents livres datant déjà de plusieurs années, il a fallu tenir compte des progrès récents accomplis.

A ce point de vue j'ai avec intention fort inégalement complété les indications que l'on trouve dans les traités spéciaux, et, là encore, je me suis laissé guider par la pensée d'être utile aux chimistes plus qu'aux ingénieurs.

Ainsi, tandis que, pour la métallurgie du fer qui est avec raison dans les mains de ces derniers, j'ai cru convenable de ne pas entrer dans trop de développements, j'ai analysé au contraire un très grand nombre de brevets relatifs à l'extraction de l'or et de l'argent, dont la métallurgie peut être conduite par des chimistes.

On trouvera cependant à propos de l'acier des dessins cotés des gazogènes, de la cornue Bessemer et du four Martin, faits exprès sur ma demande aux aciéries du Creusot à qui je suis heureux d'exprimer ici toute ma reconnaissance.

Je ne puis pas citer les noms d'un grand nombre d'industriels, pour la plupart membres de la Chambre de commerce ou de la Chambre syndicale des produits chimiques, dont les conseils m'ont été aussi agréables que précieux. Ils savent que ma reconnaissance leur est acquise.

## III

Je terminerai cette introduction par l'indication des principaux établissements d'enseignement technique et technologique de la chimie.

Je ne passerai pas en revue tous ceux qui existent dans le monde entier. Je me bornerai à la France et aux pays de langue française (France, Suisse et Belgique).

Ce n'est pas qu'il soit sans intérêt pour nos étudiants de passer quelques semestres dans les laboratoires d'autres nations. Mais la première condition est de connaître la langue du pays, et j'ai surtout

en vue les jeunes gens qui ne savent que notre langue. Il va de soi que ceux qui parlent couramment l'allemand auront grand avantage à faire un séjour soit au Polytechnicum de Zurich, soit à l'École de chimie de Mulhouse, soit au Laboratoire de chimie physique de Leipsick, soit à l'*École d'électrochimie* de Carlsruhe, soit enfin dans les Instituts de *chimie générale* et de *chimie* appliquée de Berlin et de Munich.

## ENSEIGNEMENT DANS LES UNIVERSITÉS FRANÇAISES

### Institut de chimie appliquée de la Faculté des sciences de Paris.

Distinct à la fois de l'enseignement préparatoire aux certificats d'études supérieures conduisant au diplôme de licencié et des laboratoires de recherches de la Faculté des sciences, l'enseignement de la chimie appliquée s'adresse surtout aux jeunes gens qui ont besoin d'une solide instruction pratique en chimie, soit en vue des carrières industrielles, soit même en vue des travaux de science pure.

La première année d'études comprend la préparation des composés des métalloïdes et des métaux, l'analyse qualitative, les éléments de la spectroscopie, la chimie physique et le travail du verre.

La deuxième année est consacrée à l'étude de l'analyse quantitative (volumétrie et gravimétrie), à la préparation des composés de la chimie organique et à la détermination de quelques constantes physiques.

La troisième année est réservée à l'enseignement de la chimie industrielle minérale et organique, aux analyses industrielles, et à l'électrochimie.

L'enseignement théorique est donné par les professeurs, chargés de cours et maîtres de conférences de chimie générale, minérale, organique, analytique et appliquée de la Faculté. Des leçons de langues vivantes, anglaise, allemande et espagnole, ont été organisées pour les élèves de l'Institut de chimie appliquée.

A la fin de la troisième année, il est décerné aux élèves ayant une moyenne élevée pour les notes obtenues par eux pendant les trois années d'études un *diplôme de chimiste* qui est déjà fort apprécié dans les milieux industriels.

Un comité de patronage formé de savants, de membres du Parlement et d'industriels éminents aide au placement des élèves.

Le grand avantage de cet établissement tient à la présence des élèves dans les laboratoires pendant un temps fort long (plus de mille heures par an). La critique qu'on peut lui adresser est qu'il est très spécial et qu'il serait intéressant que les chimistes qu'il forme soient plus mathématiciens et plus physiciens.

Pour répondre à cette critique, il suffit de montrer que trois années d'études chimiques ne sont pas trop longues pour former un chimiste et que, de plus, il y avait à Paris assez d'écoles préparant à la carrière d'ingénieur et fort peu donnant une base scientifique et pratique suffisante en chimie pour répandre dans les laboratoires industriels des chimistes rompus à une technique rigoureuse.

On peut aussi ajouter que, depuis la création du cours de mathématiques générales accessible aux simples bacheliers (section des sciences), nos étudiants de première année en chimie ont les moyens d'acquérir des notions suffisantes dans ces sciences pour suivre avec fruit les cours de physique de la Faculté. Enfin, le concours d'entrée à l'Institut de chimie appliquée, dont le niveau s'élève chaque année, permettra de n'y admettre que des étudiants possédant des connaissances suffisantes dans les autres sciences avant de les spécialiser en chimie.

Les laboratoires de chimie appliquée de la Faculté des sciences de Paris étant encore installés dans un local spacieux sans doute et commode, mais provisoire, je ne les représenterai pas par une figure.

L'Institut de chimie appliquée reçoit dans l'ensemble de ses laboratoires 120 élèves environ.

Les frais scolaires sont de 500 francs par an.

### Institut chimique de l'Université de Nancy (1).

L'Institut chimique de Nancy est la première grande fondation d'un enseignement méthodique et pratique de la chimie dans les Universités de France. Il ne s'est pas laissé dépasser par les établissements analogues qui ont été fondés depuis, sous le double rapport du zèle intelligent des maîtres qui y enseignent et des conditions matérielles de travail qui sont offertes aux élèves.

L'Institut chimique proprement dit comprend, au rez-de-chaussée : un grand amphithéâtre, les laboratoires des professeurs et des élèves pour les études générales, ces derniers pouvant recevoir 110 étudiants (voir fig. I).

Au premier étage, les pièces principales sont occupées par les salles de collections, une salle de lecture bibliothèque et un petit amphithéâtre.

L'*Institut électro-chimique* (2) contient, au centre, une vaste salle de

(1) Le programme et les plans de l'Institut chimique de Nancy m'ont été fort aimablement transmis sur ma demande par M. Arth, l'éminent et dévoué directeur de cet Institut.

(2) A la suite du développement donné à l'étranger à l'étude de la chimie physique et de l'électro-chimie, M. Haller a décidé la création d'un Institut annexe de l'Institut chimique proprement dit, et, pour réaliser son projet, il a ouvert, parmi les industriels et financiers, une souscription dont le montant (300 000 fr.) a couvert tous les frais de cette fondation.

machines où sont disposées huit dynamos variées. Un tableau central

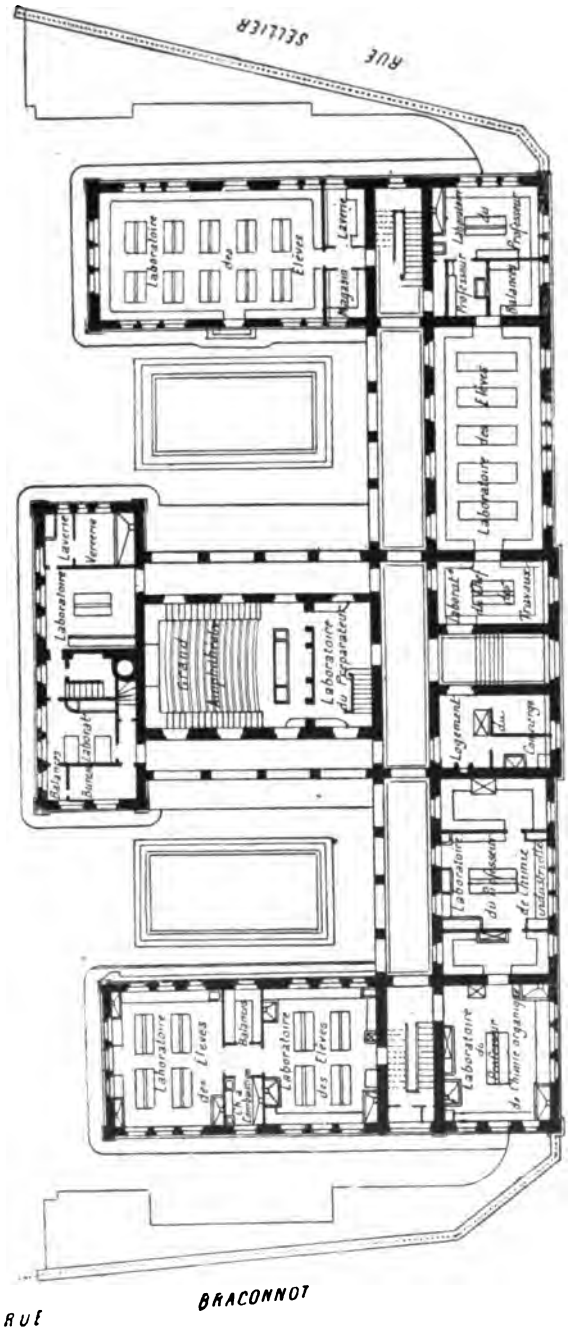



Fig. 1. — Institut chimique de Nancy. — Plan du rez-de-chaussée.

permet d'envoyer à volonté le courant fourni par ces machines dans un amphithéâtre spécial et dans des laboratoires. Le four électrique,

les électrolyses et les recherches électro-chimiques y possèdent des pièces spéciales (fig. II).

Le service de teinture et d'impression occupe l'une des ailes de la même construction.

Le cours normal des études est de trois ans, comprenant l'enseignement théorique et l'enseignement pratique.

Tous les cours de chimie sont faits en deux ans. Ils sont relatifs à la chimie générale minérale, organique et analytique et aux applications de la chimie aux diverses branches de l'industrie.

Un cours spécial d'électro-chimie a été ajouté depuis peu d'années

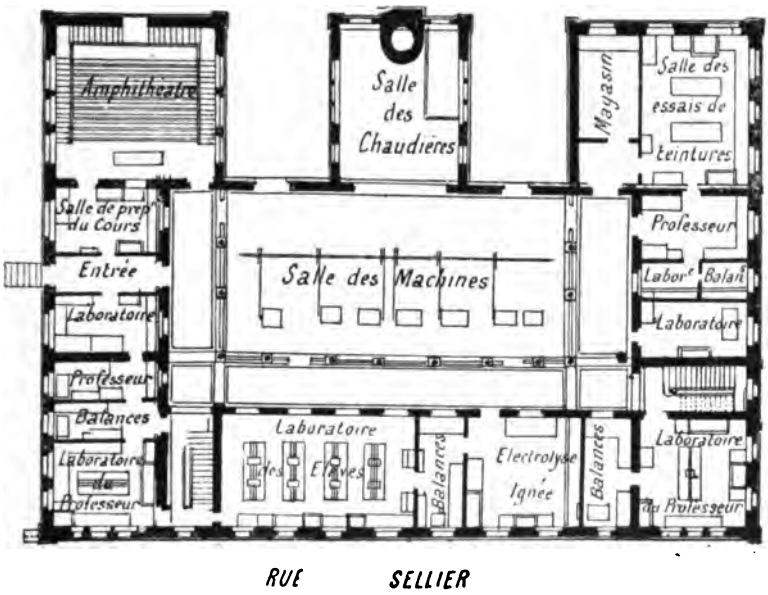



**Fig. II. — Institut chimique de Nancy. — Plan du rez-de-chaussée du service d'électro-chimie.**

à cet ensemble de leçons bien coordonnées de manière à constituer un enseignement théorique parfait.

Le programme des travaux pratiques comprend :

*En première année*, les préparations de produits minéraux et l'analyse qualitative élémentaire ;

*En deuxième année*, les compléments de l'analyse qualitative avec l'usage du microscope et du spectroscope, et l'analyse quantitative minérale, pondérale et volumétrique ;

*En troisième année*, la préparation et l'analyse des composés organiques, les préparations et l'analyse se rapportant aux industries étudiées, l'électro-chimie et des exercices de teinture et d'impression. A la fin de la troisième année d'études, il est délivré un diplôme aux

élèves capables de l'obtenir par l'ensemble de leurs notes et par le résultat d'un examen final.

Les élèves pourvus du diplôme de bachelier (sections scientifiques), du brevet supérieur et de diplômes de certaines écoles industrielles sont admis sans examen. Les autres subissent des épreuves écrites et orales dont le programme a été rédigé de manière à s'assurer que les candidats ont une instruction scientifique aussi complète que ceux que leurs diplômes dispensent du concours.

Les autres Universités, et celle de Paris en particulier, tendent à présent à conserver par des fondations importantes et des enseignements activement conduits les jeunes gens de leur région se destinant à la chimie; mais il est juste de faire remarquer que l'Université de Nancy a été la première à établir dans une Faculté des sciences tous les moyens de préparer de bons chimistes pour l'industrie.

Les frais d'études sont de 600 francs.

### Institut de chimie de l'Université de Lille (1).

L'Institut de chimie de Lille a établi un laboratoire spécial pour la chimie appliquée à l'industrie et à l'agriculture, dans des conditions qui diffèrent assez notablement des Instituts de Paris et de Nancy. Cela tient au recrutement non homogène des élèves auquel il est destiné.

Ces élèves sont en partie des jeunes gens se préparant au certificat de chimie appliquée pour obtenir, en y joignant deux autres certificats, le diplôme de licencié et, pour une autre partie, des élèves *dits bénévoles*, qui ne recherchent pas de diplômes universitaires, mais qui veulent se spécialiser sans retard dans l'une des branches de la chimie industrielle. A cette seconde catégorie vient s'ajouter celle des personnes appartenant à l'industrie et désirant trouver passagèrement un laboratoire et de bons conseils pour une recherche déterminée. Il en résulte une division nécessaire dans l'enseignement.

Pour les étudiants proprement dits, un laboratoire spacieux pouvant contenir facilement quarante élèves, un grand amphithéâtre, des salles spéciales pour les déterminations des constances physiques ou pour les appareils électriques, etc., ont été pourvus de tout le matérial convenable. Ces élèves suivent le cours du professeur portant sur les parties à la fois les plus importantes et les plus variées de la chimie industrielle conformément au programme du certificat de chimie appliquée de la licence.

Ils exécutent au laboratoire les manipulations sous la direction du professeur et de ses assistants et passent des examens devant des jurys

(1) Les plans de l'Institut de chimie de Lille m'ont été communiqués par M. Buisine, le distingué directeur de cet établissement, à qui je suis heureux d'exprimer mes remercîments empressés.

recrutés parmi les professeurs de l'Institut de chimie et parmi les industriels de la région du nord de la France.

La durée de leurs études est de trois ans. Ils reçoivent en quittant l'Institut un diplôme de chimiste.

Mais le rôle qui me paraît le plus intéressant dans l'enseignement de la chimie appliquée de Lille est rempli par cette longue suite de laboratoires spéciaux où tout chimiste trouve toutes les ressources pour se

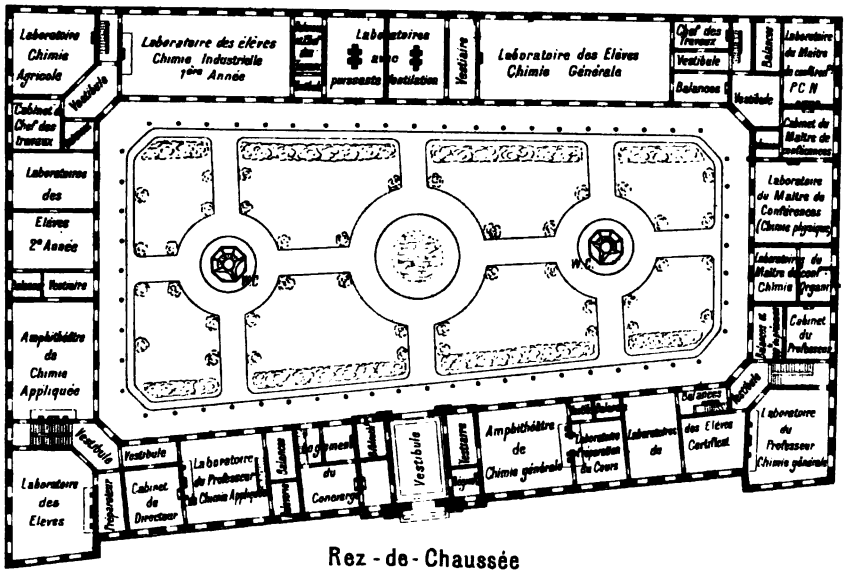



**Fig. III et IV. — Institut de chimie de l'Université de Lille.**
**Rez-de-chaussée.**

spécialiser dans une branche quelconque de l'industrie chimique. Un laboratoire est consacré à l'étude des gros produits chimiques; un autre aux matières colorantes, à la teinture, à l'impression; un autre aux industries agricoles ; un autre aux fermentations ; un autre aux analyses et falsifications, etc.

Le conditionnement des textiles, les opérations de l'électro-chimie,

les traitements physiques (broyage, turbinage, distillation, etc.), la photographie, ont des locaux spéciaux.

Et dans chaque laboratoire, le chimiste peut faire un stage de la durée qui lui plaît, selon le but qu'il se propose.

Une pareille souplesse dans la division des études était indispensable dans un centre industriel comme celui de Lille, où tant d'industries diverses sont groupées et où la situation matérielle très différente des jeunes chimistes se serait sans doute mal prêtée à un enseignement exigeant la même durée d'études et une même préparation scientifique de tous les étudiants.

Les droits universitaires sont de 500 francs environ par an, mais certains réactifs ou instruments contenant des métaux précieux ne sont pas fournis par le laboratoire.

Il n'y a pas de concours pour l'admission des élèves bacheliers. Les élèves non bacheliers subissent un examen sur les éléments des mathématiques et des sciences physiques.

### École de chimie industrielle de l'Université de Lyon.

L'École de chimie industrielle de Lyon ne fait pas partie intégrante de la Faculté des sciences, à laquelle elle est seulement annexée. Elle reçoit des élèves admis après concours et des élèves libres. Ces derniers sont choisis par le professeur directeur de l'École qui a qualité pour juger de l'opportunité de cette faveur. Le directeur peut aussi les autoriser à concourir ensuite pour les examens de sortie donnant droit au diplôme d'ingénieur chimiste.

Les matières exigées à l'examen d'entrée sont prises dans les programmes de l'enseignement secondaire des sciences mathématiques et physiques. Les épreuves sont divisées en *épreuves obligatoires* et en *épreuves facultatives*. Ces dernières consistent en interrogations sur les sciences pures ou appliquées telles qu'elles sont enseignées dans les classes de mathématiques spéciales ou dans les établissements d'enseignement supérieur.

Les différents diplômes présentés par les candidats leur sont aussi comptés pour un certain nombre de points.

Les cours suivis par les élèves admis sont ceux de la Faculté des sciences pour la chimie générale et la minéralogie.

Les cours spéciaux ou d'application sont relatifs à la chimie industrielle, à l'électro-chimie, à la photographie, à la physique industrielle et aussi à la langue allemande.

Les travaux de laboratoire consistent, en première année, en analyses qualitatives et quantitatives et en préparations minérales.

La deuxième année de laboratoire est employée aux analyses spéciales telles que celles des matières alimentaires et aux préparations organiques.

La troisième année est, par sa nature, analogue à la deuxième, mais les analyses comme les préparations sont surtout orientées vers l'étude des matières colorantes.

Cette disposition est justifiée par la nature du milieu industriel de la région lyonnaise.

Les frais d'études sont de 700 francs par an.

Les élèves de l'École de chimie industrielle de Lyon sont comptés comme étudiants de la Faculté des sciences.

Je ne possède pas de plan des laboratoires, mais chacun sait que les installations de l'École de Lyon ne laissent rien à désirer.

### École de chimie de l'Université de Bordeaux.

L'École de chimie de Bordeaux comprend deux années d'enseignement.

Pendant la première année, les élèves suivent les cours dits du P. C. N. (certificat des sciences physiques, chimiques, naturelles) et sont exercés, dans des laboratoires, aux préparations de chimie minérale et organique, à l'analyse qualitative et à la volumétrie.

La deuxième année, ils suivent tous les cours de chimie de la Faculté des sciences (cours de chimie générale, biologique, industrielle) et un cours de physique expérimentale. Les manipulations de deuxième année portent sur les préparations chimiques, sur l'analyse quantitative, surtout au point de vue industriel (analyses de vin, de sucre, de produits examinés à la douane). Une section agricole a été créée pour les élèves qui sont sortis de deuxième année.

Afin que les manipulations ne soient pas interrompues par les leçons théoriques, plusieurs cours de chimie ont lieu à huit heures du soir.

Les meilleurs élèves obtiennent, après leurs deux années d'études, un *diplôme de chimiste*. Pendant la seconde année d'études, les élèves doivent faire, tous les mois, une composition écrite sur un sujet de chimie traité par les professeurs dans leurs cours. Aussi, au point de vue théorique, cet enseignement donne-t-il les meilleurs résultats.

Il n'y a pas d'examen d'admission.

Les frais d'études sont de 550 francs par an.

### Institut de chimie de l'Université de Montpellier.

Cet Institut comprend les chaires de chimie de la Faculté des sciences et de l'École de pharmacie. Les élèves peuvent, après deux

ans d'études, passer le certificat de chimie appliquée. Les travaux pratiques et les cours spéciaux de chimie appliquée n'ont pas encore reçu tout leur développement. L'enseignement théorique en chimie générale est tel qu'on pouvait l'espérer en le plaçant sous la direction du savant éminent qui a tant contribué à la bonne renommée scientifique de l'Université de Montpellier.

### Enseignements divers de chimie industrielle donnés dans certaines Universités françaises.

A côté des grandes écoles de chimie appliquée des Universités, je dois signaler des fondations plus ou moins récentes d'enseignements intéressant la chimie.

Tels sont :

1° **L'Institut électrotechnique de l'Université de Grenoble** dans lequel les électro-chimistes de la région du Dauphiné trouvent toutes les ressources nécessaires pour faire les mesures électriques et tous les renseignements spéciaux dont ils ont besoin.

Les étudiants qui désirent être admis à l'École électrotechnique doivent avoir au moins seize ans, subir un examen pratique consistant en un dessin industriel et des épreuves écrites et orales sur les mathématiques et les sciences physiques.

Un *brevet de conducteur électricien* est décerné après un an d'études aux meilleurs élèves de la division élémentaire, et les élèves de la division supérieure reçoivent après deux ans ou un *diplôme d'ingénieur électricien* ou un *certificat d'études électrotechniques*.

2° **L'École de chimie industrielle de Rouen** (dépendant de l'Université de Caen).

Cette école a pour but exclusif de préparer, en deux ans, les jeunes gens à la carrière de chimiste pour l'industrie.

Les bacheliers y sont admis sans concours; les élèves non bacheliers sont soumis à des examens très élémentaires ayant simplement pour but de prouver qu'ils sont en état de suivre avec fruit l'enseignement de l'école.

Les élèves passent des examens à la fin de chaque semestre et obtiennent un diplôme signé du Recteur de l'Académie de Caen.

Les travaux pratiques ont lieu tous les jours, matin et soir, et les manipulations ne sont interrompues que par le temps consacré à l'audition des cours.

Les cours sont ceux de chimie générale et de chimie industrielle, d'analyses appliquées, de physique générale et d'électricité industrielle.

Les manipulations de première année sont relatives à la chimie

analytique ; celles de deuxième année consistent en exercices sur la chimie industrielle analytique, ou bien, au choix des élèves, en manipulations sur la teinture ou l'impression, ou encore en déterminations analytiques de chimie agricole.

Les droits d'études sont de 810 francs par an.

**3° L'Enseignement de chimie industrielle de l'Université de Besançon.** — Une chaire de chimie industrielle et agricole a été fondée, il y a sept ans environ, à la Faculté des sciences de Besançon, et depuis lors le professeur a cherché à grouper autour de lui ceux de ses élèves qui étaient disposés à suivre, sous sa direction, un enseignement gradué d'une durée de trois années dans le but de trouver à la fin de leurs études des situations industrielles (1).

Il n'y a pas de concours d'entrée et aucun grade n'est exigé pour être admis à suivre l'enseignement pratique.

Les deux premières années sont consacrées à suivre les cours de chimie de la Faculté et à faire au laboratoire des manipulations de chimie générale ; une certaine spécialisation, en seconde année, pour les parfums et les matières colorantes est de règle.

En troisième année, les élèves s'exercent à des recherches personnelles ou très spéciales selon les industries auxquelles ils se destinent.

## ÉCOLES FRANÇAISES D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR N'APPARTENANT PAS AUX UNIVERSITÉS

Si l'on excepte les grandes Écoles telles que l'École des Mines et l'École Centrale des Arts et Manufactures, dans lesquelles un enseignement remarquable de chimie industrielle existe, mais qui n'ont pas pour but spécial de faire des chimistes et qui ne consacrent aux manipulations de chimie qu'un temps relativement court, on peut citer comme écoles spéciales pour former ou perfectionner des chimistes pour l'industrie, les établissements suivants :

### I. — École municipale de physique et de chimie industrielles de la ville de Paris.

Si dans cette longue énumération je m'étais proposé de suivre l'ordre d'importance des établissements d'enseignement de la chimie, j'aurais dû citer cette école en même temps que l'Institut de chimie appliquée de l'Université de Paris et que l'Institut chimique de Nancy, mais ayant

1) On sait que M. Genvresse, récemment décédé, a été chargé le premier de l'enseignement la chimie industrielle à Besançon.

groupé d'abord, dans une même série, les centres d'instruction rattachés aux Facultés, je suis obligé de classer l'École de Paris à un rang qui n'est en rapport ni avec la date de sa fondation (1882), ni avec la valeur incontestée de son enseignement.

L'admission à l'École est faite au moyen d'un concours portant sur les matières du cours de mathématiques élémentaires des lycées avec quelques notions supplémentaires d'algèbre, de géométrie analytique et de géométrie descriptive qui sont ordinairement enseignées dans les lycées pendant les premiers mois de la classe de mathématiques spéciales. Les matières du concours comprennent aussi de la physique, sauf l'acoustique et l'optique, et de la chimie (les métalloïdes).

Une composition de dessin géométrique et des interrogations sur les langues vivantes et la comptabilité concourent à rendre la préparation à cet examen assez laborieuse.

D'autres conditions spéciales à cette École sont exigées. Ainsi, il est nécessaire que les familles des élèves habitent Paris, ou les communes suburbaines; il est aussi exigé que les candidats soient âgés de plus de seize ans et de moins de dix-neuf ans. Deux ou trois exceptions peuvent être faites pour des jeunes gens un peu plus âgés que dix-neuf ans.

La durée des études est de trois années. Chacune des trois divisions comprend trente à trente-trois élèves.

Pendant les trois premiers semestres, les élèves d'une même promotion suivent en commun les cours et les manipulations de physique, de chimie, de mécanique, de dessin industriel, etc.

A la fin du troisième semestre, les élèves physiciens et les élèves chimistes suivent encore en commun les cours de chimie et de physique, mais il n'en est plus de même des exercices pratiques.

Les élèves chimistes ne manipulent plus que dans les laboratoires de chimie et les élèves physiciens que dans ceux de physique.

Les élèves physiciens, seuls, suivent encore un cours de mathématiques jusqu'à la fin du quatrième semestre et un cours de dessin jusqu'à la fin du cinquième semestre.

A la fin de la troisième année, il est délivré un *diplôme* à ceux des élèves qui ont subi l'examen de sortie d'une manière satisfaisante.

Le but de cet enseignement est essentiellement industriel. Son double caractère de préparer à la fois des physiciens et des chimistes et la forte instruction en physique donnée aux élèves chimistes sont des avantages dont l'importance est grande.

Mais est-il facile de préparer, en trois années, un élève à la pratique de toutes les branches de la chimie lorsque le tiers environ de son temps est consacré à d'autres études? Les Instituts de chimie, dans lesquels les trois années d'études paraissent trop courtes pour enseigner la seule chimie à des étudiants également intelligents et

laborieux, feront certainement des réserves avant de répondre affirmativement à cette question.

D'ailleurs les services rendus à l'Industrie et la Science par cette École sont reconnus de tout le monde compétent.

Les frais d'études sont de 200 francs par an.

Des allocations de 50 francs par mois sont accordées à un certain nombre d'élèves.

### II. — École supérieure d'électricité.

Cette école provient de la scission entre le Laboratoire central d'électricité et une École supérieure d'électricité qui lui avait été adjointe. Cette dernière est donc devenue une école libre possédant un budget spécial et dirigée par un conseil de perfectionnement recruté parmi les savants électriciens et les membres fondateurs de l'école.

Le concours d'entrée comprend des épreuves sur l'électricité, les mathématiques générales, la mécanique appliquée, la physique et la chimie générale, le dessin industriel et le calcul logarithmique.

Sont dispensés du concours les élèves diplômés des grandes écoles d'enseignement supérieur. Les lauréats des écoles d'arts et métiers bénéficient de certains avantages.

Les études durent une année et donnent droit à un diplôme délivré seulement aux élèves ayant mérité la note 14 sur 20. Cette école, dont l'éloge n'est plus à faire, a rendu d'excellents services dans l'industrie électrique. Au point de vue de l'enseignement de la chimie, elle ne peut être considérée que comme apportant un très utile complément d'études aux chimistes qui se destinent à l'électro-chimie lorsque leur instruction en mathématiques et en physique est assez élevée.

L'enseignement théorique et pratique est uniquement relatif à l'électrotechnique et aux sujets spéciaux qui s'y rapportent.

Les frais d'études sont de 1000 francs.

### III. — Institut industriel du Nord de la France.

L'enseignement dans cet établissement a pour but de former des ingénieurs civils et des directeurs d'usines pour la région du Nord de la France. Aussi, cet Institut a-t-il été fondé et entretenu par le département du Nord et la ville de Lille avec une subvention du ministère du Commerce.

L'enseignement comprend des cours et des travaux pratiques de chimie, de dessin, de teinture, des installations électriques et des travaux d'ateliers.

La durée normale des études est de trois ans.

Les élèves sont répartis en trois sections :

1° Mécanique ; 2° électricité ; 3° chimie.

Les élèves de la section de chimie commencent, dès la deuxième année, l'étude de la chimie analytique et industrielle.

A la fin de leurs études, les élèves reçoivent un *diplôme*.

L'examen d'admission à l'*année préparatoire* est très élémentaire; l'examen d'admission à la division du *génie civil* comporte des connaissances plus élevées. Cependant les diplômes de bachelier (sections scientifiques) dispensent de l'examen d'entrée.

Les frais d'études sont de 400 francs par an pour les élèves externes.

## PRINCIPAUX ÉTABLISSEMENTS D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR DE LA CHIMIE DANS LES PAYS DE LANGUE FRANÇAISE

(*Suisse française et Belgique.*)

### I. — École de chimie de l'Université de Genève.

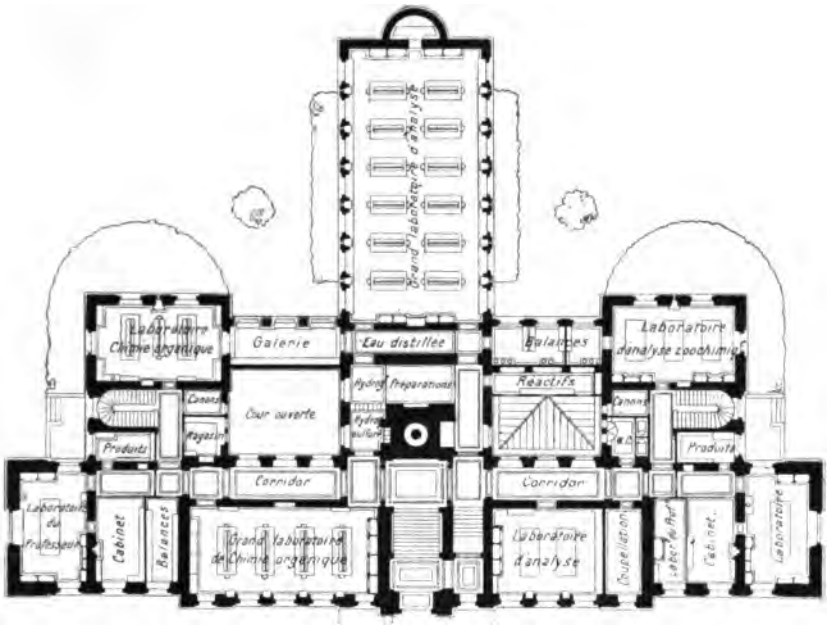
L'enseignement de la chimie relève, à l'Université de Genève, de la Faculté des sciences. — Tous les services de chimie sont réunis dans un grand monument, désigné officiellement sous le nom de « École de chimie », mesurant environ 70 mètres de façade sur 60 mètres de profondeur, très bien construit et aménagé, qui est établi à proximité des autres bâtiments universitaires.

Deux grands amphithéâtres, ainsi qu'une bibliothèque générale pour tous les laboratoires sont installés au premier étage.

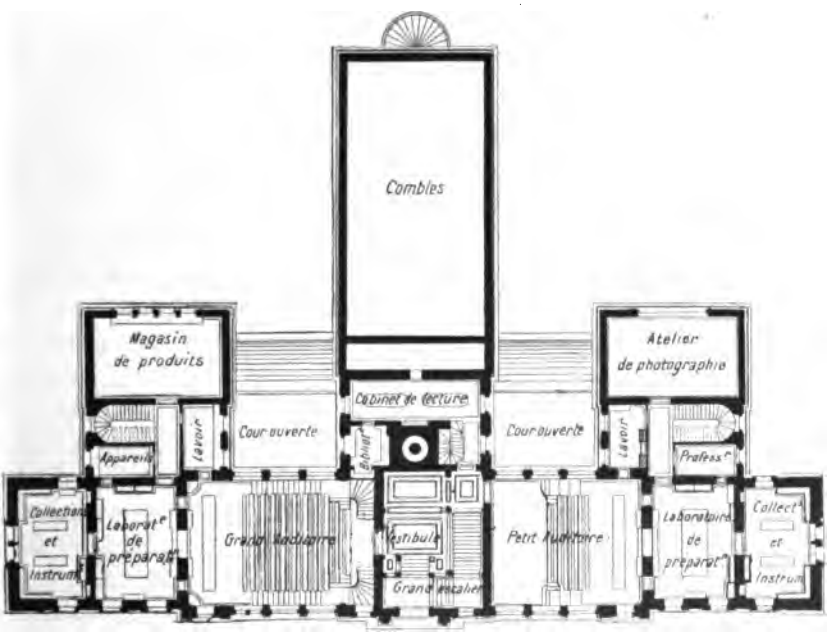
L'aile gauche est occupée par les laboratoires de chimie générale (chimie inorganique et chimie organique). L'aile centrale (sous-sol et rez-de-chaussée) contient les laboratoires de chimie analytique. Enfin, dans l'aile droite, sont installés, au sous-sol, les laboratoires de minéralogie et de pharmacognosie, au rez-de-chaussée les laboratoires de chimie pharmaceutique, et, au premier étage, les laboratoires de chimie physique et d'électro-chimie.

Indépendamment des salles réservées au corps enseignant, l'ensemble des autres locaux comprend plus de 200 places de travail, destinées aux étudiants. Un petit nombre de places (une cinquantaine) sont réservées aux étudiants en médecine, qui reçoivent un enseignement spécial pendant un semestre, ainsi qu'aux étudiants en pharmacie, dont les travaux sont également dirigés en vue de leur diplôme. Toutes les autres places sont occupées par les élèves chimistes. — Enfin, deux salles sont utilisées spécialement pour la minéralogie et la chimie physique.

L'enseignement de la chimie proprement dite est réparti entre quatre professeurs aidés de quinze chefs de travaux et assistants ; le personnel




Rez-de-Chaussée.




1er Etage

**Fig. V. — École de chimie de l'Université de Genève.**

auxiliaire (mécaniciens, aides de laboratoire, etc.) comprend une dizaine de personnes.

Bien qu'aucun terme ne soit fixé d'une façon précise par les règlements pour la durée des études de chimie, celles-ci s'étendent généralement sur un cycle de trois à quatre ans ; les élèves intelligents et habiles au laboratoire parcourent ce cycle en trois ans.

L'Université délivre un *diplôme de chimiste* qui comporte trois examens :

I. — *Un examen oral sur les sciences auxiliaires*, soit sciences mathématiques ou sciences naturelles au choix du candidat.

II. — *Un examen pratique* comportant des épreuves de chimie qualitative et quantitative, chimie inorganique et organique.

Les candidats doivent en outre justifier d'un semestre de travaux pratiques hebdomadaires au laboratoire de chimie physique, au laboratoire de physique et au laboratoire de minéralogie.

III. — *Un dernier examen oral*, sur les matières suivantes :

*a*. Chimie théorique ;
*b*. Chimie inorganique ;
*c*. Chimie organique ;
*d*. Chimie technique ;
*e*. Physique.

Ce dernier examen se fait généralement à la fin de la troisième année d'études ou dans le courant de la quatrième année.

Les élèves pourvus du diplôme de bachelier ès sciences de l'Université de Genève sont dispensés du premier examen oral.

Après avoir subi les examens du diplôme, la plupart des élèves chimistes consacrent généralement deux à trois semestres à préparer une thèse de doctorat et trouvent dans les divers laboratoires tous les moyens nécessaires pour se livrer suivant leurs aptitudes ou les spécialités auxquelles ils se destinent à des recherches personnelles en chimie physique, en chimie analytique, en chimie inorganique et organique, en chimie pharmaceutique, en électro-chimie, etc. Le nombre des étudiants ainsi occupés aux travaux de recherches est en moyenne d'une trentaine.

Ceux d'entre eux qui ont obtenu à Genève le diplôme de chimiste et qui postulent le grade de docteur ès sciences physiques, sont d'ailleurs dispensés de tout examen et sont admis sur la présentation de leur thèse, préalablement approuvée par la Faculté.

### II. — École de chimie à l'Université de Lausanne.

Les laboratoires de chimie de l'Université de Lausanne ont été complètement reconstruits depuis peu d'années et l'École de chimie

possède une installation tout à fait à la hauteur des exigences de la chimie moderne. Le gaz, l'électricité et la vapeur sont à la disposition des élèves pour l'obtention de la force motrice ou des températures élevées.

Des salles spéciales pour les gaz délétères, les opérations photographiques, la microscopie, les collections et la bibliothèque ont été réservées à côté des laboratoires de préparations et d'analyses. Un grand et un petit amphithéâtre et des salles pour préparer les cours sont annexés aux salles de manipulations.

Au laboratoire de chimie travaillent les élèves chimistes de la Faculté des sciences, ceux de l'École de pharmacie, les élèves ingénieurs, les étudiants en médecine.

La Faculté des sciences délivre, au seul point de vue des sciences physiques, des diplômes de doctorat, d'ingénieur chimiste, de chimiste-analyste et de licencié.

Les études conduisant au *diplôme d'ingénieur chimiste* comprennent sept semestres :

Pendant la première année les élèves étudient, en plus des sciences mathématiques, de la physique générale, des éléments de géologie et de minéralogie, la chimie minérale, la chimie organique, l'analyse chimique et la chimie industrielle (grande industrie).

La seconde année est surtout consacrée à la chimie physique, à la mécanique, à l'électricité industrielle et à la chimie technique et technologique.

La troisième année comprend la chimie organique industrielle, l'électrochimie, la mécanique industrielle et la législation industrielle.

Le septième semestre est employé à l'étude de la métallurgie et à des compléments concernant les sciences déjà étudiées pendant les six premiers semestres.

Le *diplôme de chimiste-analyste* est délivré après trois années d'études qui comprennent des travaux pratiques et des cours théoriques.

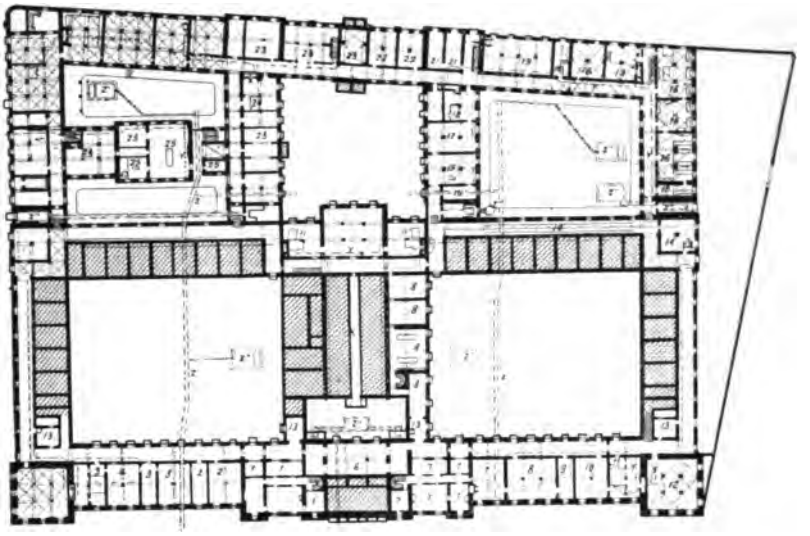
Les travaux pratiques sont relatifs à la chimie générale, à l'analyse chimique des produits chimiques, des produits alimentaires et à des essais bactériologiques. A ces manipulations il convient d'ajouter celles de chimie physiologique, de chimie agricole, de physique et de botanique.

Les cours portent sur toutes les branches de la chimie pure et appliquée, sur la physique, les sciences naturelles et certaines parties des sciences médicales (anatomie, physiologie, hygiène, bactériologie et matières premières utilisées en thérapeutique).

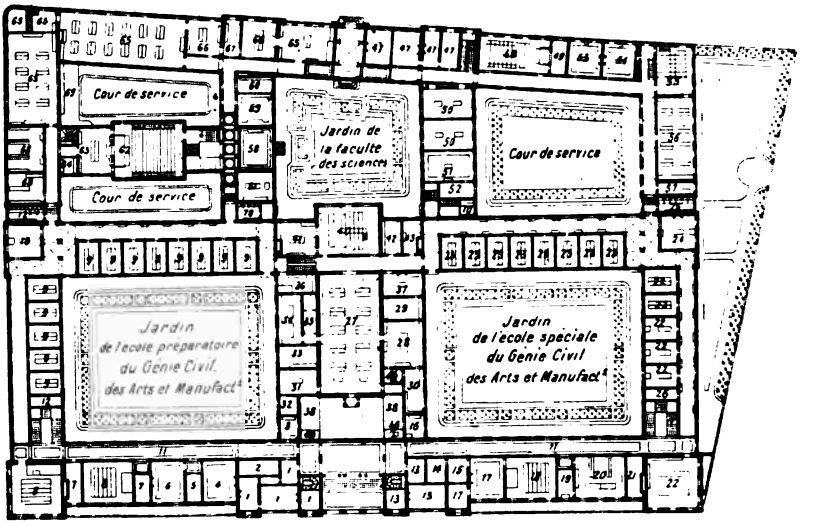
Les examens conduisant au diplôme sont divisés en deux séries ; la première commence après le quatrième semestre d'études.

Pour être admis à suivre le cycle d'études conduisant au diplôme,

il suffit de remplir les conditions générales exigées de tout élève désirant être inscrit à la Faculté des sciences.



Plan du soubassement




Plan du Rez-de-Chaussée

**Fig. VI et VII. — Institut des Sciences de Gand.**

Pour le grade de docteur, les élèves doivent subir des épreuves écrites et orales et présenter une dissertation ou thèse.

### III. — Institut des sciences de Gand.

On sait combien l'industrie est florissante en Belgique. Il n'y a donc pas lieu de s'étonner des sacrifices considérables que ce pays a su s'imposer pour renouveler les locaux destinés aux enseignements scientifiques. L'Institut des sciences de Gand, reconstruit depuis une quinzaine d'années à peine, en est une preuve éclatante.

Cet établissement, qui abrite les divers services des sciences physiques pures et appliquées, mesure environ 160 mètres de largeur sur

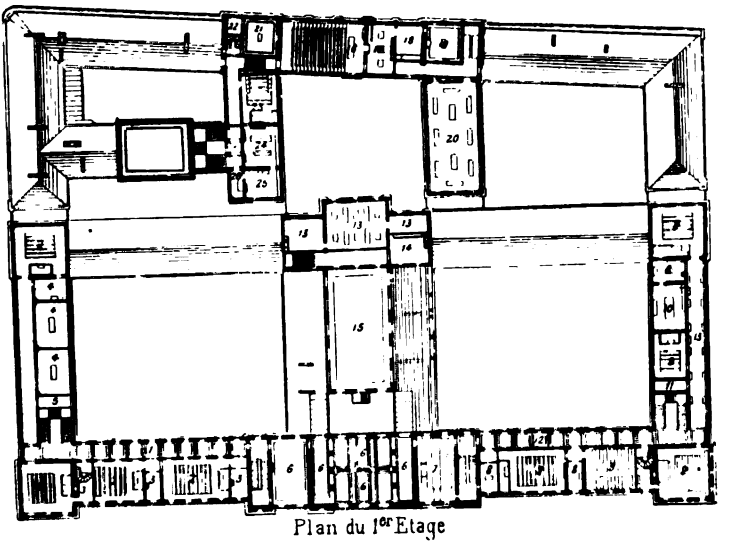



**Fig. VIII. — Institut des sciences de Gand.**

100 mètres de profondeur. Il occupe 14 700 mètres carrés de surface.

Les machines, les magasins, les appareils de chauffage sont installés dans le soubassement.

Le rez-de-chaussée est particulièrement occupé par les laboratoires de chimie industrielle (voir n° 27 du plan du rez-de-chaussée), les laboratoires de recherches (n° 28), le laboratoire métallurgique (n° 31), le laboratoire des élèves (n° 65).

L'amphithéâtre de chimie occupe le n° 62 sur le plan du rez-de-chaussée, et une autre salle de cours de chimie est située au premier étage (n° 23).

La première année d'études pour les étudiants de la section des ingénieurs-chimistes comprend : la chimie industrielle, analytique, la mécanique appliquée et les constructions industrielles.

La deuxième année est occupée par les mêmes sciences et par la minéralogie.

Des cours facultatifs de comptabilité, de langues russe et chinoise permettent aux futurs industriels d'acquérir des connaissances accessoires utiles.

Des travaux de recherches importants sont poursuivis dans le service du professeur de chimie générale et sous sa savante direction (1).

### IV. — Faculté technique de l'Université de Liége.

La Faculté technique de l'Université de Liége comprend tout le sys-

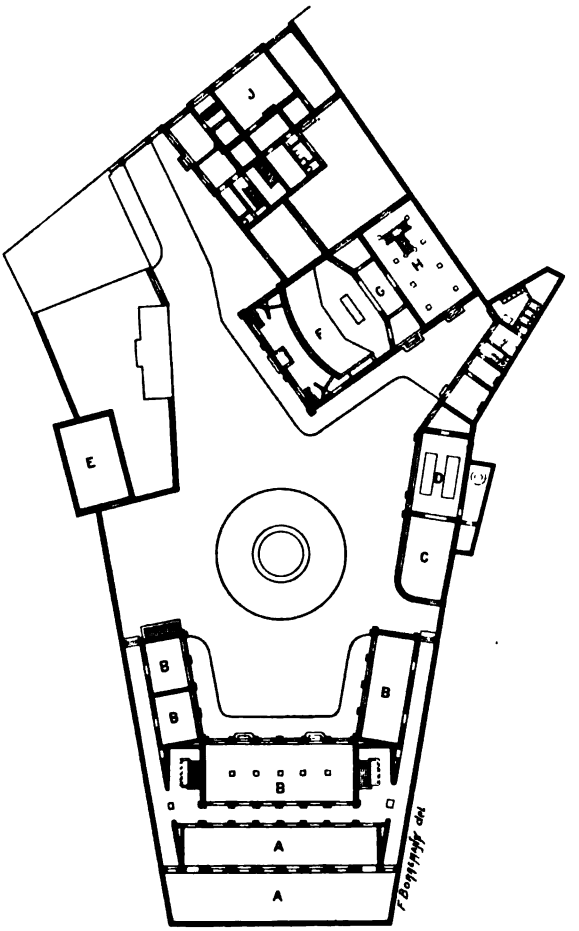



Fig. IX. — Institut électrotechnique Montefiore à Liège. (Échelle =1/800.)
*Rez-de-chaussée.*

AA, ateliers ; BBBB, laboratoires de machines ; C, halle des machines ; D, halle des chaudières ; E, salle d'étalonnage ; F, auditoire ; G, salle de préparation ; H, musée ; I, direction ; J, club de l'Association des anciens élèves et élèves.

tème d'instruction nécessaire pour l'obtention des grades scientifiques :

(1) Je remercie vivement M. le professeur Delacre des plans de l'Institut des sciences de Gand qu'il a bien voulu me communiquer.

1° d'ingénieur des mines; 2° d'*ingénieur-chimiste*; 3° d'ingénieur-chimiste-électricien; 4° d'ingénieur-mécanicien; 5° d'ingénieur-électricien.

L'examen à subir pour obtenir le grade d'ingénieur-chimiste fait l'objet de trois épreuves et d'au moins trois années d'études.

Les matières enseignées et faisant partie de l'examen sont :

La mécanique appliquée, la physique industrielle et surtout l'électri-

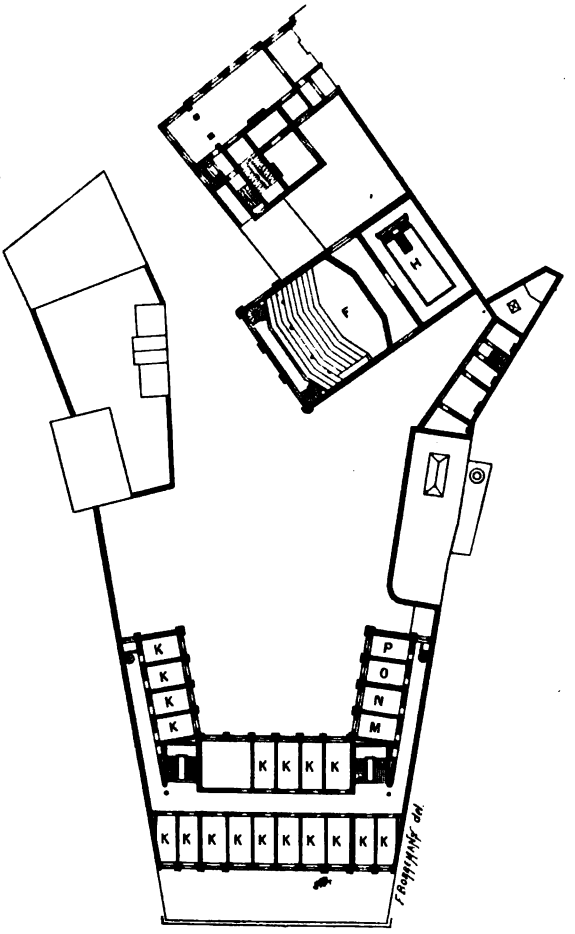



Fig. X. — Institut électrotechnique Montefiore à Liége. (Échelle = 1/800.)
*Premier étage.*
K, laboratoires de mesures; H, salle photométrique; MNOP, salles de chimie, d'électrochimie et de photographie.

cité, la chimie analytique et industrielle, la métallurgie, la description des machines et les travaux graphiques, la géographie industrielle et commerciale, l'économie politique et le droit administratif.

Les laboratoires d'enseignement de l'Université de Liége sont pourvus de tout le confortable nécessaire.

### V. — Institut électrotechnique Montefiore

(*Annexé à l'Université de Liége*).

Cet établissement, remarquablement doté de toutes les installations et appareils les plus perfectionnés, a été créé par le Gouvernement belge sur l'initiative de M. Montefiore, il y a plus de vingt ans.

Il montre les résultats que l'on peut obtenir par la collaboration d'un homme généreux et intelligent et d'une Université riche en bons maîtres.

L'enseignement spécial donné à l'Institut électrotechnique Montefiore se compose de cours et d'exercices pratiques :

1° Un cours sur la théorie de l'électricité et du magnétisme;

2° Un cours de mesures électriques;

3° Un cours d'électrotechnique divisé en trois parties :

A. Étude des générateurs de courant et des transformateurs ;

B. Application de l'énergie électrique à l'éclairage, au transport de la puissance, à la traction et à la métallurgie ;

C. Télégraphie et téléphone ;

4° Un ensemble d'exercices pratiques d'atelier, de laboratoire et de travaux graphiques.

Le grand amphithéâtre peut recevoir 300 auditeurs.

A côté des laboratoires, M. Montefiore a édifié un club destiné à l'Association des anciens élèves et dont les élèves en cours d'études peuvent faire partie. Dans ce cercle, les élèves trouvent des salles de réunion, de conférences et une bibliothèque. Ils peuvent y passer tout le temps pendant lequel ils ne sont pas occupés par les cours ou les travaux pratiques.

L'Institut Montefiore fait partie de la Faculté technique de Liége et ces deux établissements se complètent l'un par l'autre.

Les frais annuels d'études sont d'environ 250 francs.

# AVANT-PROPOS

Avant de décrire en détail chacune des industries qui composent le premier volume de cet ouvrage, j'ai jugé absolument nécessaire d'exposer d'une manière très élémentaire certaines questions qui doivent être au moins signalées à ceux qui se destinent à l'industrie chimique.

Dans un premier chapitre sur les intérêts des personnes dans l'industrie, j'ai résumé en quelques pages les considérations se rapportant au capital, aux salaires, aux sociétés industrielles, aux brevets d'invention et aux moyens employés pour éviter les accidents dans les usines de produits chimiques.

Dans les deux chapitres suivants, on trouvera des renseignements utiles sur le matériel industriel et particulièrement sur le chauffage par les fours à gaz.

Tout le reste du volume est uniquement consacré aux questions de la chimie appliquée qui seront traitées à leur place conformément aux considérations exposées dans l'introduction.

# TRAITÉ

DE

# CHIMIE APPLIQUÉE

TOME I

---

## CONSIDÉRATIONS

### CONCERNANT LES INTÉRÊTS DES PERSONNES DANS L'INDUSTRIE

Je me garderai bien de développer ici des questions de droit pour lesquelles la compétence me ferait défaut, mais je donnerai un certain nombre de définitions que toute personne se destinant à l'industrie doit connaître.

Nous devons envisager tout d'abord la main-d'œuvre, le capital, la question de la rétribution et de la protection des intérêts des personnes concourant au fonctionnement d'une industrie; ces personnes sont les ouvriers, les capitalistes, les inventeurs.

La main-d'œuvre, c'est le travail de l'homme qui agit comme ouvrier. Celui-ci peut travailler dans bien des conditions différentes, par exemple : à la journée, à la tâche, au prix fait, à l'entreprise.

A la *journée*, les ouvriers n'ont pas de stimulant autre que leur chef qui les surveille et quelquefois fort mal lorsqu'ils sont répartis sur un grand espace, ou qu'ils sont nombreux.

A la *tâche*, l'ouvrier est payé d'après un travail fait par lui, à la condition que ce travail soit accompli en un jour.

La tâche devant être établie pour la moyenne des ouvriers, ne stimule pas le zèle des plus vigoureux ou des plus intelligents.

Au *prix fait*, on donne un prix déterminé par unité de travail achevé : soit pour l'épuration d'un poids déterminé de minerai, soit pour la préparation de tel produit intermédiaire.

L'*entreprise* est une forme de contrat où l'ouvrier fournit lui-même diverses matières premières ou d'entretien.

Il faut ajouter à ces systèmes, un système de primes lorsque la qualité du travail est très bonne, ou de retenues si la qualité de celui-ci souffre de l'empressement que met l'ouvrier à obtenir la quantité.

Passons au capital. Pour le terrain, les bâtiments, le matériel, etc., néces-

saires à la mise en marche d'une industrie, il faut un *capital d'établissement*. De plus, pour payer les ouvriers, pour entretenir l'outillage, pour acquérir chaque jour la matière à traiter, il faut un autre capital, c'est le *fonds de roulement*. Il est rendu nécessaire par ce fait que les recettes ne rentrent que quelque temps après que les marchandises ont dû être fabriquées, même lorsque leur vente ne s'est pas fait attendre, et qu'il faut continuer à produire avant de récolter.

Mais le rôle de ces deux capitaux est très différent et nous avons besoin d'y insister pour comprendre comment l'on peut établir le *prix de revient* qui, pour un objet donné, doit être le plus petit possible.

En effet, si l'on veut établir le *prix de revient technique* d'un produit, on peut ne pas tenir compte du *capital d'établissement*, parce que ce capital ne dépend pas des frais de la fabrication. Mais, dans le *prix de vente*, il faudra tenir compte du *capital d'établissement*.

Pour le fonds de roulement, il en est tout autrement ; c'est une simple avance qu'on se fait à soi-même, car l'argent que l'on a dépensé pour fabriquer rentre à chaque instant avec les bénéfices de la vente.

Le *fonds de roulement* peut donc être nul si l'on chôme ; et si l'on travaille, il doit entrer dans le *prix de revient directement* par ses intérêts calculés au taux commercial, comme le prix du minerai ou celui du salaire des ouvriers, celui des réactifs, etc.

Il est difficile d'établir, sans arbitraire, un prix de revient pour chaque objet. Il faut tenir compte à la fois des intérêts du capital d'établissement (en marche normale), des intérêts du fonds de roulement et des *frais* généraux : impôts, assurances, entretien, secours divers, etc., puis des frais spéciaux à chaque objet déterminé.

Nous en donnerons des exemples dans des cas particuliers, mais passons à d'autres considérations du même ordre.

Pour fonder un établissement d'une industrie chimique dans des conditions rémunératrices, il faut accomplir une série d'opérations fort complexes. Il faut choisir un emplacement pour construire son usine, il faut s'occuper du terrain, de son prix, de sa proximité des moyens de transport par terre ou par eau, des endroits où sont demandés les produits fabriqués à l'usine, des facilités que ce terrain offre pour l'élimination des résidus, du climat du pays où l'on désire acquérir ce terrain.

Une fois le terrain choisi, il faut l'acheter, et ici apparaît de nouveau la notion de *capital*. Mais il ne suffit pas de pouvoir se procurer la somme nécessaire à l'acquisition du terrain et celles que réclameront la construction, l'aménagement et le fonctionnement de l'usine, il faut savoir comment ceux qui apportent ce capital seront rémunérés, comment ceux qui le feront fructifier seront récompensés de leurs efforts, comment les intérêts de l'inventeur seront sauvegardés.

L'industriel, après avoir construit son usine, doit aussi déterminer la nature et l'importance du *matériel utile*, et mettre en œuvre une série de règlements que tout le personnel devra suivre. Ces quelques considérations très générales sur le capital, la main-d'œuvre, sur les fonds de premier établissement, de roulement, et sur les prix de revient étaient nécessaires.

Je dois les compléter en examinant avec un peu plus de détails :

1° Les différentes formes de sociétés ;

2° Les brevets d'invention ;

3° Les moyens de protéger les ouvriers des accidents dus au matériel dont ils font usage.

## I. — LES SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Nous prendrons le mot *société* dans son sens juridique rigoureux qui veut dire *groupement* ayant pour but la réalisation de *bénéfices en argent à partager* entre les associés.

L'utilité des sociétés, qui a été démontrée par les grands travaux que leurs immenses capitaux ont permis de faire, a déjà été comprise au XVII^e^ siècle, car Toubeau dit dans son *Traité du droit consulaire* : « ... Un particulier, dont les forces sont nécessairement bornées,... ne peut pas vaquer à un grandissime trafic. »

Dans les textes de droit romain on trouve mentionnée l'existence de sociétés entre banquiers, entre publicains qui affermaient les impôts. Mais ce n'est que dans les temps modernes que la *société par actions* est apparue ; c'est elle qui a permis de donner à l'industrie tout son développement.

La matière des sociétés est régie en France par beaucoup de règles que l'on trouve dans le Code civil, dans le Code de commerce et dans des lois spéciales depuis 1856 à 1893 et 1904.

Dans les nations étrangères, il y a souvent une loi ou un code spécial renfermant toute la législation des sociétés.

Il en est ainsi en *Belgique* (loi du 18 mai 1873 modifiée par la loi du 22 mai 1886). En *Suisse*, il y a le « Code fédéral des obligations » qui traite de toutes les sociétés.

En Hollande, tout ce qui les concerne est réglé par le Code de commerce de 1838 et en Allemagne, par le Code de commerce du 10 mai 1897.

En Grande-Bretagne, il y a une classe de lois de 1862 et 1867 concernant les sociétés constituant des personnes civiles (les *companies*), et une autre classe traitant des autres appelées *partnerships*. Aux États-Unis, chaque État de l'Union a sa législation spéciale sur la matière, ce qui complique les transactions.

En Russie, ce sont les articles 67 à 104 du Code de Commerce qui régissent les sociétés, etc.

Pour les cas non prévus dans les codes de commerce et lois spéciales, on se conforme au Code civil ou aux usages du pays considéré.

Conformément aux habitudes de l'enseignement du droit, nous allons examiner d'abord ce qu'il y a dire de général sur les sociétés, puis nous examinerons quelles sont les diverses espèces de sociétés. Nous laisserons de côté dans cette étude rapide l'établissement des sociétés étrangères en France.

Pour qu'il y ait société, il faut :

1° Que chaque associé fasse un apport ;

2° Que les associés aient pour but de réaliser des bénéfices à se répartir entre eux et que les opérations qui les leur procurent soient licites ;

3° Que chaque associé soit exposé à perdre au moins sa mise ;

4° Que chaque contractant ait bien l'intention de former une société.

L'*apport* de chaque associé peut consister en argent, ou en biens, ou dans une industrie qu'il exerçait avant la création de la société, ou en plusieurs de ces choses à la fois. Les apports sont donc en *numéraire* ou en *nature*.

Parmi ces derniers il y a à distinguer l'apport en *propriété*, l'apport d'une *créance* (on n'en garantit que l'existence et non la solvabilité du débiteur), l'apport en *usufruit* d'une propriété, l'apport en *jouissance* qui est comme un loyer concédé par l'associé à la société, l'apport d'une *industrie*, enfin l'apport du *crédit*.

A propos de ce dernier, il y a quelques explications à donner.

Ainsi le *crédit politique* dû à l'influence que donne une fonction élevée ou de brillantes relations, ne peut pas faire l'objet d'un apport en société, parce que, comme l'a dit Pothier, cela serait « contraire aux bonnes mœurs qui ne permettent pas aux personnes puissantes d'accorder leur crédit pour de l'argent » ; mais le *crédit commercial* dû à l'honnêteté ou à l'habileté d'un industriel est appréciable en argent, bien que cela ait été discuté.

Pour l'apport en argent, la somme d'argent peut être apportée en une ou plusieurs fois déterminées d'avance (les *versements* ont lieu à chaque *appel de fonds*).

Si un associé ne paye pas à l'époque dite, il doit des intérêts et des dommages-intérêts à la société.

Le *capital social*, c'est le montant des apports en argent et en nature. On appelle plutôt *fonds social* l'ensemble du capital originaire augmenté des biens acquis sur les bénéfices de la société.

On ne peut exiger des associés un nouvel apport même pour un besoin de ressources supplémentaires dû à la marche de la société, si la chose n'a pas été prévue dans le contrat. Cela serait d'ailleurs difficile avec les sociétés dont les actionnaires sont nombreux. La loi allemande est formelle dans ce sens ; la loi autrichienne admet la possibilité d'expulser l'associé qui refuse d'augmenter son apport.

Nous avons dit qu'il fallait, pour qu'il y ait société, que son but soit de réaliser des bénéfices en argent à partager entre les associés.

Donc, ne sont pas des sociétés :

1° Les associations charitables ou artistiques ;

2° Les assurances mutuelles ;

3° Les associations ayant seulement pour but, par exemple, d'améliorer la race chevaline.

Si plusieurs négociants montent une affaire pour en profiter chacun successivement, ils ne forment pas une société, parce qu'ils ne recueillent pas les bénéfices en commun.

Les *sociétés de personnes* diffèrent des *sociétés de capitaux* en ce que, dans les premières, les associés ne peuvent céder leur part à personne sans l'autorisation de leurs coassociés qui les ont choisis pour leurs qualités personnelles, tandis que, dans les secondes, l'associé n'étant considéré que par son

apport, peut être remplacé par une personne faisant le même apport, opération rendue très facile par la cession du titre que reçoit chaque associé.

Au point de vue de la répartition des bénéfices et des pertes, la liberté des associés n'est restreinte que sur deux points :

1° Il n'est pas possible qu'un associé touche seul les bénéfices. Ce serait une société *léonine* ;

2° Un associé ne peut pas être affranchi de toute contribution aux pertes ; au moins doit-il en subir les effets jusqu'au montant de ses apports.

La *répartition des bénéfices* positifs ou négatifs se fait d'habitude soit par la règle établie dans l'acte de société, soit par l'un des associés ou par des arbitres désignés par cet acte. Autrement, si rien n'a été décidé, on observe les règles de la loi, ce qui revient à dire que les bénéfices sont, en général, dans ce cas d'ailleurs exceptionnel, répartis proportionnellement aux mises, ou par parts égales. Dans la première hypothèse, il y a de grosses difficultés provenant de l'évaluation rétrospective des mises.

On admet, pour les apports en industrie et non en argent, que la part dans les bénéfices est réglée comme si la mise eût été égale à celle de l'associé qui a le moins apporté. On voit par cette règle, difficile à justifier, que la loi a voulu éviter aux juges des complications interminables dans les évaluations.

La question est bien simplifiée dans les sociétés par actions, chaque associé ayant reçu le nombre d'actions proportionnel à son apport.

*Dividendes.* — Il est difficile de dire à un moment donné si une société est en bénéfice ou en perte. Il faudrait pour cela la dissoudre et comparer le résultat de la liquidation au moment de la dissolution à la valeur qu'elle avait à sa formation. La différence positive serait le bénéfice ; la différence négative serait la perte. Mais, en général, on ne peut se passer de toucher des bénéfices pendant toute l'existence de la société. Alors, on évalue à des époques fixes et équidistantes, ordinairement de la durée d'un an, la valeur des bénéfices et l'on distribue des sommes appelées *dividendes*.

Nous avons dit qu'il fallait, pour former une société, que les associés aient bien eu l'*intention* d'en former une.

On va voir la portée de cette remarque dans un cas particulier, celui du commis intéressé.

En effet, supposons un patron qui intéresse un commis dans ses bénéfices (et par suite dans ses pertes, puisque l'absence de bénéfices le touche) : il y a là quelque chose de différent d'une société parce que le commis n'a pas droit à la gestion des affaires de la maison et qu'il peut être congédié. Il n'est pas sur le pied d'égalité avec son patron, ce n'est pas un vrai *associé* : il n'y a pas *société*. La législation est alors différente, par exemple en cas de faillite ; elle accorde certains privilèges au commis et pas à l'associé. Il y a *louage* de services : c'est analogue à la part accordée sur la pêche à des marins.

Il y a des dispositions particulières bien établies, sur les droits des commis intéressés, dans les codes des diverses nations.

Il faut, pour qu'un contrat de société soit valable, que *l'objet de la société soit licite*, c'est-à-dire que son *but* ne soit pas contraire aux lois du pays. Ainsi, une société ne pourra pas se fonder pour faire la traite des nègres, etc.

Il faut encore que l'associé possède ce que l'on appelle la *capacité requise*,

soit de faire des actes d'administration, soit, dans certaines formes de sociétés, de faire des actes de commerce.

Ainsi, un mineur n'a pas le droit de faire des actes d'administration.

Occupons-nous maintenant de définir les diverses espèces de sociétés en nous bornant à considérer les sociétés commerciales.

L'article 19 du Code de commerce distingue trois espèces de sociétés :

1° La *société en nom collectif*;

2° La *société anonyme*;

3° La *société en commandite.*

Et l'article 47 y ajoute une quatrième :

4° La *société en participation* (sans parler des sociétés de crédit agricole, depuis le 5 novembre 1894).

Dans les *premières*, tous les associés sont tenus *personnellement* et *tous à la fois des dettes sociales.* Ils ne peuvent pas se substituer d'autres personnes sans que leurs associés les y autorisent.

Dans les *secondes*, chaque associé n'est tenu que jusqu'à concurrence de sa mise; il peut céder sa part à quelqu'un qui soit en situation de prendre complètement sa place.

Dans les *sociétés en commandite*, il y a deux catégories d'associés : les *commandités* qui sont tenus aux obligations des associés en nom collectif, et les *commanditaires* qui ne sont tenus qu'aux devoirs des associés des sociétés anonymes.

C'est le cas des *sociétés en commandite par actions.* Quelquefois les parts des commanditaires sont incessibles, c'est la société en *commandite simple* ou en *commandite par intérêts.*

Enfin, les sociétés en participation (4°) sont des sociétés qui ne représentent pas une personne morale et qui n'existent pas pour d'autres individus que pour les associés qui font des opérations comme s'ils étaient libres les uns vis-à-vis des autres, mais qui se répartissent les bénéfices que chacun a réalisés dans ses propres opérations.

Je terminerai en disant quelques mots des sociétés dites *sociétés par actions* qui comprennent les sociétés anonymes et les sociétés en commandite par actions.

Les sociétés par actions ont un avantage, c'est que, si la situation de l'un des associés vient à changer, la situation et la durée de la société ne sont pas atteintes.

Une *action*, c'est un titre qui consacre le fait que celui qui le possède a apporté une part déterminée de capital à la société; ce titre a donc une valeur matérielle. Il donne les droits suivants :

1° De prendre sur les bénéfices nets de la société une part proportionnelle au nombre des actions;

2° D'avoir droit à une part de l'actif social lorsqu'après liquidation, la société ayant remboursé son passif, il lui restera un excédent appelé l'*actif.*

Souvent la société prélève chaque année sur ses bénéfices une somme pour racheter un certain nombre d'actions et avoir ainsi remboursé tout le capital social au moment de la liquidation, ce qui est prudent, car une liquidation peut souvent ne pas pouvoir fournir une somme égale au capital social : c'est ce que l'on appelle pratiquer l'*amortissement*;

3° De pouvoir en principe assister aux assemblées générales des actionnaires *(constitutives, ordinaires*, c'est-à-dire celles où l'on fixe le dividende, *extraordinaires*, celles où l'on vote les modifications des statuts) ;

4° De pouvoir céder sa part à des tiers.

La question de savoir si la société doit payer un intérêt aux actionnaires en dehors des dividendes a été tranchée de manière différente selon les pays et les sociétés.

Il serait trop long d'énumérer les cas et les codes dans lesquels cela est admis. Il nous suffit d'énoncer ici le fait de la possibilité pour les actionnaires de certaines sociétés de réclamer l'intérêt de l'argent représentant leur part de capital social.

On a créé quelquefois des actions de *priorité* ou *privilégiées* ayant le droit de prendre une part des bénéfices avant les autres.

Les *devoirs* des actionnaires sont de réaliser leurs apports soit en nature, soit autrement, ce qui peut être envisagé, puisque la loi autorise les actionnaires à ne verser que le quart de leur apport en argent avant le commencement des opérations de la société.

Parmi les diverses espèces d'actions, nous devons signaler les *actions de jouissance.*

Ce sont des actions que l'on donne à des actionnaires dont les actions primitives ont été remboursées par voie de tirage au sort au moment de l'amortissement. Elles donnent droit au dividende, mais pas à un intérêt dans le cas où la société paye un intérêt aux actionnaires. Elles ne donnent pas non plus droit, au moment de la liquidation, à toucher une part du capital social avant que toutes les actions non encore remboursées l'aient été.

Parlons maintenant des *obligations.* Lorsqu'une société a besoin d'argent, elle peut émettre de nouvelles actions et s'adjoindre ainsi un certain nombre d'*associés* nouveaux, ou bien elle emprunte une certaine somme d'argent que chaque *prêteur* s'engage à lui verser dans certains délais. Cette promesse de prêt, c'est la *souscription.*

Les obligations, titres remis aux prêteurs, doivent *recevoir l'intérêt* promis avant que les dividendes soient versés aux actionnaires et doivent être *remboursées* à la liquidation avant les actions. Mais l'obligation ne reçoit jamais *que l'intérêt promis*, tandis que les actions reçoivent celui qui correspond aux bénéfices de la société.

L'*amortissement* des actions n'est pas nécessaire ; *celui des obligations l'est.* L'amortissement donnait à l'actionnaire droit à une action de jouissance, tandis que l'obligataire remboursé n'a plus droit à rien.

L'obligataire n'a pas droit à faire partie des assemblées, mais il peut demander la faillite de la société, ce que ne peut pas faire l'actionnaire. Tout se résume donc à ceci : l'actionnaire est un associé — l'obligataire est un créancier.

Il serait intéressant d'étudier les conditions d'établissement des sociétés étrangères en France. Cela nous entraînerait trop loin. Le lecteur trouvera d'ailleurs des détails complets dans le *Traité de droit commercial* de Lyon-Caen et Renault, à qui j'ai emprunté ces considérations élémentaires (1).

(1) Voy. Ch. Lyon-Caen et Th. Renault, *Traité de droit commercial*, t. II, Paris, 1900.

## II. — LES BREVETS D'INVENTION

On s'est demandé si la loi devait reconnaître un droit de propriété à celui qui a fait une découverte industrielle.

L'inconvénient de cette reconnaissance est d'empêcher tout le public de profiter de l'invention nouvelle et quelquefois d'arrêter le perfectionnement que la concurrence provoque toujours; enfin, il peut être critiquable d'accorder un privilège à une personne qui ne devance que de quelques instants une autre personne en possession du même procédé.

Cependant, on peut penser que les chercheurs ne feraient pas les mêmes efforts s'ils n'avaient pas l'appât du gain qui résulte de la propriété de leur invention. On pourrait, a-t-on dit, leur donner une récompense honorifique ; mais quand la leur donner ? Telle découverte qui parait admirable lorsqu'elle vient d'être connue ne tarde pas souvent à perdre beaucoup de sa valeur lorsqu'elle entre dans le domaine de l'exploitation.

Il semble donc que la reconnaissance légale d'un droit, au moins passager, de propriété accordé à l'homme perspicace ou laborieux qui a trouvé une chose susceptible d'application industrielle est raisonnable et juste.

Mais il faut s'entendre sur ce que l'on doit appeler *propriété*. Ce n'est pas cette propriété définie par M. Valette comme étant « le droit de tirer d'une chose tous les avantages qu'elle peut fournir », ce n'est pas non plus un simple droit de poursuite contre l'indiscret ou le contrefacteur ; c'est un monopole temporaire.

On a proposé (Congrès de la propriété industrielle de 1878) d'admettre que le droit de l'inventeur se bornerait à toucher une prime, formée d'une part d'une somme fixe représentant le montant de ses frais, et d'une somme variable proportionnelle à la vente. Cette prime lui serait payée par tous ceux qui exploiteraient son invention pendant la durée du brevet. Cela présentait l'avantage pour la collectivité de faire tomber la découverte dans le domaine public, mais le grave inconvénient de permettre à de mauvais fabricants de jeter le discrédit sur une invention de valeur par une exécution matérielle défectueuse. Lorsque l'inventeur n'accorde des licences qu'à des personnes choisies par lui, il n'a pas à se plaindre si leur fabrication est mauvaise et le public a une sorte de garantie de la bonne qualité des produits qu'on lui vend.

Un historique rapide de la question ne sera pas sans intérêt pour le lecteur.

En France, l'inventeur devait autrefois soumettre sa découverte aux maîtres de la corporation, qui décidaient si elle pouvait avoir pour but de modifier les procédés en usage, obligatoires pour tous ses membres ; mais l'individu était absorbé par la collectivité des travailleurs faisant le même métier que lui. Au XVI^e^ siècle, les rois de France concédaient à quelques individus, moyennant une somme d'argent, des privilèges royaux, des lettres patentes, favorisant ainsi pour toute leur vie des industriels qui avaient importé ou trouvé un procédé industriel inconnu jusque-là en France. Ce ne fut que le 24 décembre 1762 qu'un édit réduisit à quinze années la concession accordée à l'exploitation nouvelle, et encore à la condition toutefois qu'elle ne fût pas abandonnée par son auteur pendant une année entière. C'était une mesure ana-

logue à celle prise en Angleterre, en 1623, sous Jacques Ier, dans laquelle le privilège ne pouvait pas dépasser quatorze années.

Le 7 janvier 1791, on décida de délivrer des patentes de cinq, dix et quinze ans, sans examen de la valeur de l'invention, et, en cas de non-valeur reconnue, on pouvait prononcer ensuite judiciairement la nullité du titre. On accordait un brevet pour l'importation d'une industrie étrangère; on annulait le brevet en France d'un auteur qui demandait un brevet pour l'étranger relativement à la même invention.

La législation ne fut définitivement changée que par la loi de 1844 (5 juillet), celle du 31 mai 1856 et celle du 7 avril 1902, pour prendre sa forme actuelle que nous examinerons plus loin.

Les pays se divisent en trois catégories au point de vue des brevets :

1° Ceux qui n'en délivrent pas : la Hollande, la Serbie, la Roumanie;

2° Ceux qui en délivrent sans examiner l'invention en elle-même : la France, l'Italie, l'Espagne, le Portugal, la Turquie, la Norvège, la Belgique et le Luxembourg;

3° Ceux qui ne les accordent qu'après un examen fait par une commission spéciale : l'Allemagne, l'Autriche, l'Angleterre, le Danemark, la Russie, les États-Unis, la République Argentine, le Chili, l'Australie, le Japon. La Russie n'examine pas seulement le caractère de nouveauté, mais celui d'utilité.

Il est à remarquer que l'industriel breveté peut toujours perdre un procès intenté par lui à un contrefacteur, si celui-ci peut démontrer que la chose brevetée n'a pas le caractère de nouveauté.

Un brevet d'invention n'est que le certificat officiel constatant la date et la nature de la déclaration officielle de l'industriel; il doit, pour protéger valablement cet industriel, répondre à cinq conditions :

1° Avoir un caractère industriel; car la loi est faite dans l'intérêt de l'industrie et non de la science;

2° Rentrer dans l'un des cas de la loi de 1844, c'est-à-dire : être relatif à un produit nouveau ou à des moyens nouveaux pour obtenir un résultat ou un produit industriel, ou encore consister en une application nouvelle de moyens connus pour réaliser un résultat ou un produit industriel, ou enfin rentrer dans l'esprit de la loi de 1844 dans des cas non énoncés dans cette loi;

3° Être relatif à une invention nouvelle; ce qui veut dire, aux termes de l'article 30, paragraphe premier, de la loi du 5 juillet 1844 et de l'article 31 de la même loi, qu'elle n'aura pas dû recevoir une publicité suffisante pour pouvoir être exécutée antérieurement à la date du dépôt. Elle n'aura pas dû non plus faire l'objet d'un brevet antérieur non périmé.

La loi luxembourgeoise du 30 juin 1880 déclare qu'une invention n'est pas nouvelle lorsqu'elle a été décrite dans une publication imprimée ou qu'elle a été exploitée dans les régions industriellement liées au duché de Luxembourg;

4° Ne pas être contraire aux bonnes mœurs;

5° Être demandé par un inventeur capable de demander brevet. Cela ne suppose pas que celui qui fait sa demande soit une personne ayant ses droits civils.

Ainsi, le premier venu, mineur, interdit ou failli, etc., peut prendre brevet. Il n'est même pas nécessaire que le déposant soit le vrai inventeur; il doit simplement être le premier à demander le brevet. Le vrai inventeur n'a de

recours que dans l'action en subrogation ou en revendication de brevet ; nous en parlerons plus loin. Mais alors, lorsqu'un inventeur meurt avant d'avoir pris brevet, ses enfants peuvent prendre un brevet en leur nom à eux pour l'invention de leur père. En effet, on n'admet pas qu'ils le prennent au nom de leur père, pouvant ainsi profiter de sa célébrité, parce que le brevet n'est accordé qu'à la personne qui en fait la demande.

On a pu se poser la question de savoir si des créanciers pouvaient prendre un brevet au nom de leur débiteur lorsque celui-ci est l'inventeur. M. Dufourmantelle, à qui j'emprunte ces considérations, répond que les créanciers ne pouvant pas exercer tous les droits et actions de leur débiteur lorsque ceux-ci sont exclusivement attachés à sa personne, ne seront pas autorisés à prendre ce brevet, le brevet étant l'une des choses attachées à la personne de celui qui le prend.

La loi qui accorde le brevet au premier qui le demande ne laisse pourtant pas le véritable inventeur désarmé contre l'usurpateur qui le devance en demande de brevet. Celui-ci peut revendiquer devant les tribunaux civils la propriété du brevet, se faire subroger au breveté en obtenant de substituer son nom à celui de cet usurpateur. Cette subrogation sera rendue publique par les mêmes moyens que ceux qui ont fait connaître la délivrance du brevet ; mais le temps du monopole commence à partir du jour où le brevet a été demandé, et il en résultera un préjudice pour le véritable auteur de la découverte.

Enfin, il est bon d'ajouter que le demandeur en subrogation n'obtiendrait pas gain de cause si, par sa situation, il ressortait qu'il a dû faire abandon de son procédé au défendeur breveté ; par exemple, s'il était salarié comme employé par un patron qui lui a payé son travail pour arriver à un résultat industriel brevetable.

Occupons-nous maintenant des formalités à remplir pour obtenir un brevet valable. Elles sont relatives à la demande, à la délivrance et à la publicité et ont toutes été réglées à nouveau par l'arrêté du ministre du Commerce du 11 avril 1903 (Voir l'*Officiel* du 15 avril 1903).

La demande est une simple lettre qui doit être rédigée sous la forme d'une adresse au ministre du Commerce, et elle devra être relative à un seul objet, à une seule invention. Elle devra mentionner le temps que le demandeur veut assigner à son brevet, soit cinq, dix ou quinze ans.

La demande doit être accompagnée d'un titre renfermant un résumé de la substance du brevet, afin de faciliter les recherches destinées à savoir si telle invention a été déjà brevetée. On doit aussi y joindre une description détaillée de l'invention, afin que l'on puisse l'exécuter lorsqu'elle sera tombée dans le domaine public. On doit donner encore des dessins pour compléter la description, et enfin un bordereau mentionnant toutes les pièces jointes à la demande. La description et les dessins doivent être faits en double exemplaire, afin que l'un soit conservé aux archives de l'État et que l'autre soit renvoyé au demandeur pour former son titre de brevet.

La demande, les dessins, la description et le bordereau sont mis dans un même paquet cacheté et déposés au secrétariat de la préfecture du département où le postulant a élu domicile. Le jour du dépôt est celui de l'origine du temps à partir duquel part le brevet. Si des modèles sont joints au premier

paquet, ils doivent être mis dans une boîte en bois fournie par le déposant.

Le prix d'un brevet est d'autant de fois cent francs que la durée demandée comprend d'années ; donc 500 francs, ou 1000 francs, ou 1500 francs qui doivent être versés par annuités de 100 francs au Trésor.

Le secrétaire de la préfecture dresse le procès-verbal constatant le jour, l'heure et la minute du dépôt, le fait signer au postulant et lui en remet une expédition moyennant le remboursement des frais de timbre.

Puis, dans les cinq jours du dépôt, le préfet transmet au ministre du Commerce la demande et le dossier toujours cacheté avec copie du procès-verbal et le récépissé de la taxe. C'est au ministère que l'on ouvre les cachets et que l'on procède à l'expédition des brevets.

Si le ministre rejette la demande, le candidat au brevet peut faire une seconde demande en modifiant ce que la première avait d'irrégulier, mais il a perdu du temps et, de plus, la moitié de la somme versée, à moins qu'il ne reproduise sa demande avant trois mois à partir du jour de la notification du rejet par le ministre.

Le ministre a seul le droit de délivrer une expédition régulière de brevet ou de rejeter cette demande, si tel est l'avis conforme de l'Office national de la Propriété industrielle. Dans le second cas, comme dans celui où il accorderait un brevet pour une demande irrégulière, la personne lésée peut se pourvoir devant le Conseil d'État.

Au point de vue de la publicité qui est indispensable, les brevets sont exposés dans des endroits où on peut les examiner. Toutes les questions relatives aux brevets sont aujourd'hui centralisées à l'Office national de la Propriété industrielle, au Conservatoire des Arts et Métiers. Tous sont communiqués gratuitement au public.

De plus, la loi prescrit l'insertion tous les trois mois au *Bulletin des lois* des brevets délivrés.

La déchéance d'un brevet est prononcée si le breveté ne paye pas sa taxe ; s'il n'a pas commencé à exploiter son brevet dans les deux années qui suivent la signature du brevet ; s'il a cessé pendant plus de deux années de suite son exploitation ; s'il a introduit en France des objets fabriqués en pays étrangers semblables à ceux qui font l'objet de son brevet. Enfin, le breveté est condamné à une amende variant de 50 francs à 1000 francs (ou du double en cas de récidive) s'il a omis d'indiquer sur les pièces où figure sa qualité de breveté la mention « sans garantie du gouvernement ».

Parmi les droits appartenant à ceux qui ont pris un brevet, nous parlerons d'abord des licences. Le droit d'exploiter une invention cédée à un tiers par l'inventeur est déjà mentionné dans la loi de 1791 ; il y est fait allusion dans l'article 22 de la loi de 1844.

Un individu breveté peut accorder ainsi des *licences* à plusieurs personnes. S'il fait avec une personne un contrat de *cession*, il ne peut agir de même avec une autre personne. D'où la différence considérable qui existe entre un contrat de licence et un contrat de cession.

En France, le droit d'accorder des licences est simplement concédé aux inventeurs. En Angleterre, en Allemagne et assez nouvellement en Suisse, il y a des cas d'intérêt général tels que le breveté peut être mis en demeure de le faire.

La *cession* du brevet, qui n'est valable que si une seule personne peut en avoir le bénéfice, est totale ou partielle selon que le breveté cède tous ses droits ou seulement quelques-uns d'entre eux. Le plus souvent, par exemple, il cédera ses droits d'exploitation pour une région en s'en réservant une autre. Cette convention doit faire l'objet d'un acte notarié.

Il y a des différences qu'il importe de faire connaître entre le cessionnaire et le licencié. Ainsi, le cessionnaire peut poursuivre les contrefacteurs ; le licencié n'a ce droit que s'il a été spécialement stipulé. Le cessionnaire peut céder son droit à un sous-cessionnaire ; le droit du licencié est personnel. Le breveté n'a pas le droit de surveiller l'exploitation du cessionnaire ; il peut, au contraire, se faire renseigner sur celle du licencié. Le breveté est garant envers le licencié de la validité de son brevet. A l'égard du cessionnaire, il n'est responsable que des vices cachés, mais non de la validité du brevet.

Il y a lieu de se préoccuper du cas très fréquent dans lequel l'inventeur imagine un perfectionnement à sa première invention.

Au point de vue juridique, on appelle *perfectionnement* ce qui constitue un développement d'une invention brevetée en cours de brevet, et on appelle *invention nouvelle* cette même amélioration d'une idée ayant donné lieu à un brevet déjà expiré.

Une personne déjà brevetée peut demander pour un perfectionnement un *certificat d'addition* dans les formes requises pour les demandes de brevet, mais en payant, une fois pour toutes, 20 francs seulement ; il faut alors que le certificat d'addition se rattache à l'objet du brevet reconnu valable.

Le *brevet de perfectionnement* a sur le certificat d'addition l'inconvénient d'être onéreux et l'avantage d'avoir sa durée propre. Il sera donc indiqué de le prendre lorsqu'on sera à fin de brevet, et au contraire plus logique de préférer le certificat lorsque le perfectionnement viendra dans l'idée de l'inventeur peu après le moment où il aura breveté la découverte mère.

Il nous reste à parler des brevets d'invention en droit international. Tout d'abord disons qu'un étranger peut prendre brevet en France tout comme un Français pour une invention qui n'est pas déjà brevetée à l'étranger et même pour une invention déjà brevetée à l'étranger. Cela revient à dire que ses droits sont les mêmes que ceux des sujets français à ce point de vue.

Seulement la durée du brevet français ne pourra excéder la durée du brevet étranger, car cela mettrait notre industrie en infériorité.

Lorsqu'un Français prend un brevet à l'étranger pour une invention qu'il a déjà brevetée en France, il n'est pas déchu de son brevet français depuis la loi de 1844, car la loi de 1791, très protectionniste, ne le lui permettait pas.

Il nous faut maintenant dire deux mots de la Convention de 1883, qui a été une œuvre internationale faite en vue d'unifier les conditions de protection de la propriété industrielle.

Les États qui la signèrent furent : la France, la Belgique, l'Espagne, le Brésil, l'Italie, le Guatémala, les Pays-Bas, le Portugal, la Serbie, la Suisse, puis l'Angleterre, la Turquie, la Suède, la Norvège, la République Dominicaine et la Tunisie, soit seize États.

Ces États forment donc à ce point de vue une Union dans laquelle les citoyens ou sujets des États contractants jouissent dans tous les autres États de l'Union

des avantages que les lois respectives de ces États accordent ou accorderont à leurs nationaux.

La Convention assimile, peut-être à tort, les personnes domiciliées ou possédant des établissements industriels dans l'un de ces pays aux citoyens de ce pays. Il y a une disposition restrictive (1) à cet article, qui dit que ces personnes doivent être les propriétaires exclusifs desdits établissements ; mais il n'en résulte pas moins un préjudice pour la France, parce que, la main-d'œuvre y étant chère, c'est toujours dans un autre État de l'Union qu'un industriel appartenant à un pays non signataire de la Convention ira établir son industrie pour bénéficier de cette Convention.

Les individus qui rentrent dans les termes de ces articles pourront donc prendre brevet dans l'un quelconque des États de l'Union en se soumettant *aux lois de chaque pays*. Mais il en résulte qu'un Hollandais pourra prendre en France un brevet aux mêmes conditions qu'un Français, alors qu'un Français ne pourra pas prendre brevet en Hollande puisque la législation de ce pays ne reconnaît pas les brevets d'invention.

La Convention de 1883 a stipulé que, si un pays non contractant se décidait ultérieurement à rentrer dans l'Union, il lui serait permis de le faire à la condition d'en faire la déclaration au gouvernement suisse, qui se chargerait de le notifier aux autres États de l'Union. De même si un État signataire voulait renoncer à sa situation, il devrait faire connaître sa décision par la même voie.

Le vœu a été émis aussi que les États de l'Union devaient publier une feuille périodique officielle des brevets d'invention pris dans chaque État. La chose n'a pas été faite en France. Au contraire, en Allemagne, le *Patent-Amt*, service spécial des brevets, existe et fonctionne bien, quoique l'Allemagne soit restée en dehors de la Convention.

Je terminerai ces considérations sur les brevets en parlant des protections spéciales qui sont accordées pendant les expositions internationales aux industriels qui exposent des produits brevetés ou non avant l'ouverture de l'exposition.

Si l'inventeur, français ou étranger, n'a pas encore pris de brevet, il bénéficie d'une protection spéciale en vertu de la loi du 23 mai 1868, consistant en un certificat descriptif de l'objet déposé qui donne à l'industriel qui en a fait la demande, dans le premier mois qui suit l'ouverture de l'exposition, tous les droits d'une personne brevetée ; mais ce genre de brevet n'est valable que jusqu'à la fin du troisième mois qui suit la clôture de l'exposition.

Si l'inventeur est breveté, le temps que dure l'exposition lui est compté comme temps pendant lequel le brevet est exploité, ce qui favorise ceux qui ne pourraient à la fois continuer leur exploitation et faire les frais d'installation, de personnel, etc., que nécessite leur situation d'exposants. D'ailleurs, la législation qui les concerne est modifiée à chaque exposition et n'a pas la netteté de celle qui protège les non-brevetés.

Il resterait à traiter de la contrefaçon des brevets d'invention et des peines encourues par les fraudeurs en cette matière. Ces considérations nous entraî-

(1) Conférence de Rome, 1886. Cette disposition n'est pas encore exécutoire.

neraient dans les études de droit qui dépasseraient les principes généraux sur les brevets que je me suis proposé d'examiner rapidement (1).

## III. — LES MOYENS D'ASSURER LA SÉCURITÉ DU TRAVAIL DANS LES FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES

Depuis quelques années on s'est beaucoup préoccupé des conditions dans lesquelles les ouvriers exécutent leur besogne, des risques que leur vie, leur santé, leur indépendance peuvent courir dans l'exercice de leur profession.

On a établi toute une législation sur les établissements dangereux ou insalubres, qui sont soumis à des inspections sérieuses. On a réglementé le travail des femmes et des enfants ; on s'est occupé des conditions de durée de la journée de labeur, de celles de l'hygiène et de la sécurité des travailleurs.

C'est la loi de 1893 sur l'hygiène et la sécurité du travail ; c'est la loi fort importante du 9 avril 1898, modifiée par la loi du 22 mars 1902 sur les accidents du travail, qui sont les deux bases de cette législation protectrice des ouvriers.

Par un décret en date du *29 novembre 1904* qui ne fait guère que reproduire un décret plus ancien du *10 mars 1894*, il a été prescrit aux établissements industriels un certain nombre d'ordonnances ayant pour but d'éviter les accidents de personnes dans ces établissements. Nous les étudierons rapidement.

Les articles de ce décret ont pour but de réglementer les *largeurs* nécessaires des *passages* entre les appareils dangereux, l'*existence* et la *hauteur* des rampes et garde-corps des escaliers ou des échafaudages, les *poids* maximums à faire supporter aux monte-charges, l'existence d'*appareils protecteurs* placés près des pièces de machines animées d'une grande vitesse, les *signaux* avertissant des arrêts ou mises en marche des machines, l'*ouverture* assez large et toujours libre des portes des ateliers (ces portes devant s'ouvrir de dedans en dehors), des *locaux spéciaux pour garder* les produits inflammables.

Les *conducteurs électriques*, s'ils sont nus, devont être hors de portée de la main, et on établira des coupe-circuits pour éviter l'échauffement des conducteurs. Les *vêtements* des ouvriers et ouvrières placés près des machines ne devront pas être flottants.

Je ne parle pas du *décret du 30 avril 1880* qui est relatif aux appareils à vapeur, parce que les fabricants de chaudières feront toujours connaître aux chimistes qui les leur achèteraient la législation spéciale relative à l'établissement de ces instruments.

Examinons successivement les précautions à prendre pour assurer la sécurité au voisinage de chaque catégorie d'appareils pouvant se trouver dans une usine de produits chimiques.

**Isolement des moteurs.** — Le local qui les renferme ne doit être accessible qu'au mécanicien et au chauffeur, ou bien l'espace réservé au moteur, au mécanicien et au chauffeur, doit être entouré de barrières. Cela est relatif aux moteurs

(1) Voy. *Code manuel de droit industriel*, par M. DUFOURMANTELLE, Paris, A. Giard et E. Brière, 1893. J'ajouterai cette remarque importante qu'en dehors de l'Office national de la Propriété industrielle déja mentionné, il existe, dans les grandes villes, plusieurs offices privés de brevets d'invention qui ont la spécialité de ces sortes de questions.

à vapeur ou à gaz. Pour les *moteurs hydrauliques*, il faut installer des *garde-corps*, le long des canaux d'amenée et de fuite et des deux côtés des passerelles.

Les turbines doivent être enfermées.

Les machines électriques doivent être placées sur un plancher isolé électriquement et tel qu'on ne puisse atteindre la machine qu'en montant sur le plancher.

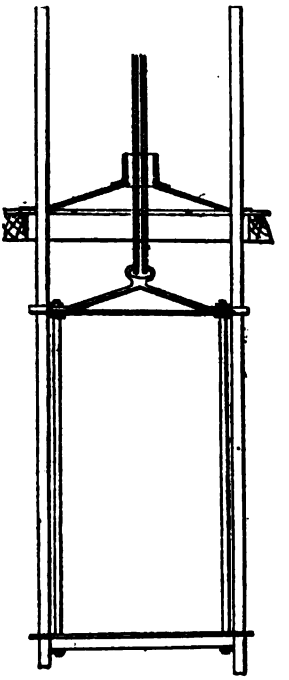
Si la machine est petite, le mieux est de la mettre dans une boîte isolante qui la préserve aussi des poussières métalliques. Il faut éviter toute lumière, même celle d'une cigarette, près des accumulateurs d'où l'hydrogène se dégage.

**Passages entre les machines.** — Lorsque la largeur réglementaire de 0m,80 ne peut être obtenue par suite d'une vieille installation, on doit mettre des parois pleines le long des machines pour faire une sorte de couloir. Ces parois sont mobiles pour les périodes de nettoyage.

*Escaliers.* — Ils doivent être munis de fortes rampes qui pourront être mobiles, si cela est nécessaire pour le passage de ballots volumineux.

*Excavations.* — On doit pourvoir toutes les *cuves*, *trappes*, *puits*, etc., de garde-corps de 0m,90, ou bien de couvercles autant que possible rectangulaires; ou bien, on doit installer une barrière ayant une partie fixe pour protéger l'ouvrier et des parties latérales mobiles pour le passage des récipients contenant les substances à verser dans la cuve.

Pour les *trappes*, une bonne méthode de protection consiste à les entourer de trois côtés par des panneaux assez élevés et, du côté où sont traînés les ballots que les hommes poussent dans la trappe, de relever le plancher en plan incliné.



Monte-charge.

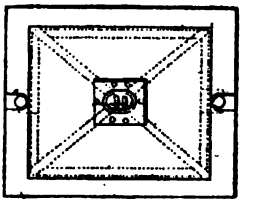


Fig. 1. — Fermeture automatique des portes (d'après Razous).

**Échafaudages.** — S'ils sont fixes, des garde-corps suffisent ; s'ils sont mobiles, le long d'un mur, il ne peut être établi de garde-corps, et le danger à éviter est que l'échafaudage s'écarte du mur. On doit l'attacher en conséquence.

**Monte-charges.** — Les accidents proviennent des chutes de personnes dans le couloir du monte-charge, des chutes d'objets tombant dans le couloir du monte-charge sur des personnes, des pointes fixées à tort sur la paroi de ce couloir, pouvant blesser des personnes placées sur le monte-charge et trop éloignées du centre du couloir, enfin de la mise en marche accidentelle de l'appareil ou de la rupture des cordes et chaînes qui le supportent.

Pour éviter ces accidents, on peut :

1° Fermer le couloir sur toute sa hauteur, sauf aux étages où l'on doit

réserver des portes; 2° établir des portes automatiques qui s'ouvrent et se ferment seulement aux moments nécessaires (il est bon de demander l'avis d'un ingénieur conseil à l'Association des industriels de France contre les accidents du travail, 3, rue de Lutèce, à Paris).

Le dispositif employé est le suivant :

1° Pour l'étage supérieur (fig. 1), on peut s'arranger pour que le monte-charge soulève une plaque de tôle percée de trous par lesquels passent les chaînes. Lorsque le monte-charge descend, la tôle reste à l'étage supérieur, si elle est guidée par les montants et que ceux-ci portent des arrêts qui l'empêchent de descendre.

2° Pour les étages intermédiaires, on dispose des *leviers* à ressort sur le monte-charge qui accrochent les portes latérales et les ouvrent en passant, puis les laissent retomber après le passage de l'appareil.

**Protection des pièces saillantes et dangereuses des machines.** — *Bielles et manivelles.* — Ces instruments ont pour but de transformer le mouvement

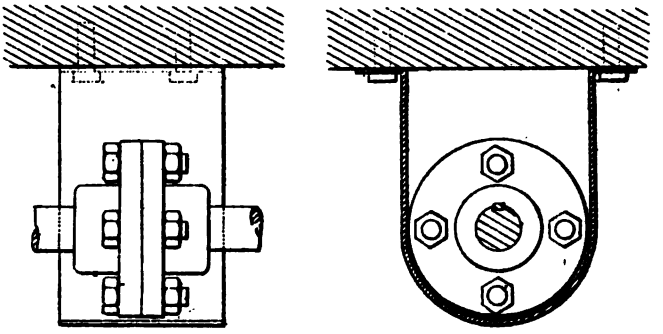


Fig. 2 et 3. — Recouvrement d'un manchon situé au voisinage d'un plafond (d'après Razous).

de va-et-vient du piston en un mouvement de rotation. Il faut les entourer d'un garde-corps d'au moins $0^m,85$.

Les *arbres de transmission*, dont le *diamètre d* est en relation avec la *force* à transporter N exprimée en chevaux-vapeur et le nombre *n* de tours à la minute par la formule :

$$d = 120 \sqrt[4]{\frac{N}{n}}$$

doivent être entourés, ainsi que les pièces qui tournent avec eux, de fourreaux rendant leur surface lisse.

Fig. 4 et 5. — Encoffrement d'arbres (d'après Razous).

Ces fourreaux seront différents si l'arbre est en sous-sol, à la surface du sol ou le long du plafond.

Les figures 2 et 3 montrent comment ils peuvent être disposés dans le dernier cas; les figures 4 et 5 montrent comment on peut encoffrer un arbre

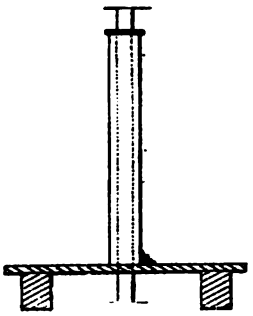


Fig. 6.

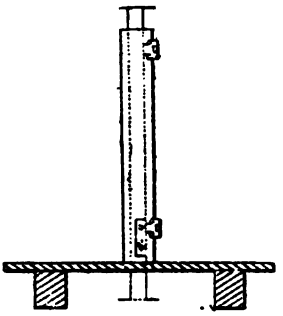


Fig. 7.

Entourage d'arbre vertical avec fourreau en bois ou en tôle (d'après Razous).

placé à moins de $0^{m},40$ du sol, et les figures 6 et 7 comment on l'entoure lorsqu'il est vertical.

Pour les *poulies*, on évite les accidents par de simples grillages ou planchettes, empêchant la main ou le pied d'être entraîné par la poulie et meurtri entre la poulie et le plafond ou le plancher sur lesquels l'axe de la poulie peut être fixé.

Pour les *courroies*, en plus des garde-fous ou des coffres destinés à éviter leur contact avec une personne s'en approchant de trop près, il faut encore éviter les saillies au voisinage du point de jonction des courroies. On y arrive très bien en joignant leurs extrémités par des rivets (fig. 8).

Fig. 8. — Jonctionnement des courroies (d'après Razous).

Les *engrenages* produisent le plus d'accidents graves; on les entoure d'une lame de tôle (fig. 9) qui en suit le contour, ou bien on les précède de portes grillagées, c'est le dispositif Gspann; de même pour les *couples de cylindres* dont les angles mordants doivent être protégés par des règles ou planches permettant d'introduire la matière à travailler sans y engager les mains (fig. 10). Chaque industrie varie d'ailleurs ces dispositifs.

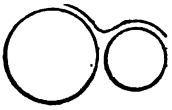


Fig. 9. — Protection incomplète d'engrenages.

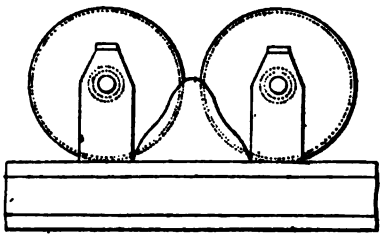


Fig. 10. — Protection des angles mordants des cylindres.

(D'après Razous).

Les *cônes de friction*, les *scies* seront munis d'appareils analogues. Pour ces dernières, les procédés sont nombreux, ce sont les systèmes Oberlin, Fleuret, Leblond, Lebrun, Fleck, Dufour, etc.

Il y a des instructions à observer pour le maniement des courroies, pour l'arrêt et la mise en marche des machines, pour le nettoyage et le graissage en marche, sur lesquels je ne puis m'étendre. Au contraire, je dois parler des *précautions à prendre contre le danger d'incendie* qui intéresse tous les chimistes.

En plus de ce que nous avons dit déjà sur le sens d'ouverture des portes, nous ajouterons qu'il est bon, comme le prescrit le règlement de la province de Québec, que la hauteur des portes d'évacuation soit de $2^m,10$ au moins et leur largeur de $1^m,20$. Il est bon de savoir que cent personnes peuvent sortir en trois minutes par une porte de $0^m,60$ et de régler ainsi les conditions de sortie rapide du personnel.

On a essayé de donner une formule reliant les diverses quantités intéressant la sortie d'un atelier qui doit être évacué pour cause d'incendie.

Soit $t$ le temps exprimé en secondes séparant le moment où l'alarme est donnée du moment où le trajet à effectuer pour échapper au danger n'est plus praticable;

Soit $v$ la vitesse acquise par l'ouvrier qui se sauve et $d$ la plus grande distance qu'il a à franchir pour gagner une issue;

Soit $l$ la somme des largeurs des diverses issues;

Soit $n$, le nombre des ouvriers qui s'échappent;

On a :

$$l = \frac{n \times 180 \times 0^m,60}{\left(t - \frac{d}{v}\right) 100};$$

$t$ est fourni par l'expérience; $v$ est environ 2 mètres. Si la salle est rectangulaire, on peut prendre $d$ égal à la longueur de la diagonale.

Si les issues ordinaires de chaque extrémité sont insuffisantes, on établira des gradins permettant de passer par les fenêtres, et extérieurement des échelles ou escaliers incombustibles, en fer par exemple.

On a prescrit dans beaucoup de corporations allemandes (plus du tiers) l'usage d'extincteurs dans les usines. La loi française, les jugeant surtout bons à conserver les marchandises, ne les a pas rendus obligatoires.

Pour les appareils d'éclairage, lampes à arc, becs de gaz ou appareils à huile végétale, la lumière doit être protégée par des globes en verre et ceux-ci doivent être entourés d'un grillage. L'emploi d'huiles d'essences minérales est interdit.

Pour éviter la *propagation* de l'incendie, on a pensé à ignifuger les parties combustibles ou à les supprimer.

Pour les ignifuger, le plus simple est de les enduire de solutions de borates, phosphates ou tungstates alcalins qui, après que l'eau s'est évaporée, fondent sous l'action de la chaleur et forment un enduit incombustible protégeant la charpente qui se calcine sans brûler.

Afin de supprimer les parties combustibles, on a remplacé le bois par le fer dans les constructions. Cela donne de bons résultats dans les ciments armés et dans les autres cas lorsque l'on a prévu la nécessité de laisser la dilatation des pièces de fer se produire; autrement c'est l'effondrement général provoqué par la dislocation des parties.

**Précautions à prendre contre les brûlures.** — 1° FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES. — Les principaux accidents sont dus à l'action des acides et des alcalis sur la peau.

Les acides à redouter sont surtout les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique et fluorhydrique; les alcalis sont la potasse, la soude, l'ammoniaque et la chaux.

Il faut donc éviter la chute des ouvriers dans les bacs et cuves ; nous avons vu comment. Il faut protéger les travailleurs contre les jets des liquides corrosifs soit en leur faisant porter des lunettes et des vêtements de laine peu altérables par ces liquides, soit en entourant les récipients d'une double enveloppe en bois ou en mica ou même en métal ; enfin, empêcher tout contact avec ces liquides pendant le transvasement, ce que l'on réalise par l'usage des siphons, des soufflets à pédale et des trompes à vide.

2° FONDERIES ET FORGES. — Les accidents sont dus aux projections des métaux en fusion ou des parcelles de métal chaud projetées par le travail mécanique.

Les précautions sont, pour les ouvriers voisins des appareils de coulée, de porter des bottes ou des guêtres, des masques en fil de fer, ou bien quelquefois des vêtements en toile d'amiante et des masques en amiante avec des lunettes de verre. Chez Krupp, à Essen, les ciseaux dont se servent les ouvriers employés au nettoyage d'aciers chauds sont garnis de pare-éclats; les forgerons portent des tabliers de peau, des guêtres et des visières de sûreté.

Pour les ouvriers doubleurs (ceux qui introduisent les tiges incandescentes dans les laminoirs), ce que l'on a trouvé de mieux a été réalisé par MM. Reverchon et Cie, aux usines du Clos-Mortier, et cela consiste en barres verticales qui abritent les ouvriers et en plaques percées dans lesquelles on engage les tiges métalliques qui vont et viennent et ne peuvent ainsi sauter et atteindre les personnes.

3° MANUFACTURES DE MATIÈRES INFLAMMABLES. — Le mieux est de vêtir les manipulateurs de vêtements de lasting qui brûlent très difficilement même s'ils sont enduits de poudre ou de chlorate de soude, et assez mal si l'on remplace ces produits par le chlorate de potasse.

Le mieux est de ne pas employer les enfants dans ces fabriques, comme le prescrit le décret du 13 mai 1893 (qui défend d'introduire des jeunes gens de moins de dix-huit ans et des filles mineures dans les ateliers où l'on traite les dissolvants et dans les fabriques de sinapismes et d'hydrocarbures).

4° APPAREILS A VAPEUR. — La plupart du temps les brûlures sont dues aux explosions ; nous allons y revenir. Mais aussi, elles peuvent être occasionnées par un jet de vapeur qui passe par une fissure d'une conduite ou d'un tube indicateur d'eau.

Dans ce dernier cas, il y a projection de verre brisé ; on évite les accidents en entourant l'appareil d'un grillage.

Pour prévenir les effets de la sortie de la vapeur par la rupture d'une conduite, on peut employer des soupapes de sûreté ; pour le cas des fissures qui se forment dans les chaudières, au-dessous du niveau de l'eau, et qui sont la cause d'accidents très graves, il faut interdire l'accès des chambres à chau-

dières à toute personne autre que le chauffeur et prévoir des dégagements faciles du bâtiment qui les renferme.

**Mesures préventives contre les explosions.** — Il y a cinq causes principales d'explosion :

1° MANIPULATIONS DES MATIÈRES EXPLOSIBLES. — Ces matières peuvent détoner par le frottement, le choc, la chaleur et l'ignition.

Les premières précautions sont relatives à la disposition des magasins qui doivent être petits, nombreux, séparés par des murs en terre dont le sol doit être recouvert d'une feuille de plomb (si l'explosif est le fulminate de mercure) ou bien dont les clous doivent être couverts de mastic si le plancher est en bois. On interdira de fumer, de porter des instruments en acier et des allumettes. On prescrira d'enfermer la matière dans des vases recouverts de chemises de paille ou de cuir ou de crin.

L'éclairage se fera par l'extérieur au moyen de lampes électriques. On installera, comme à Hamm-sur-la-Sieg, en Allemagne, un appareil automatique pour éteindre l'incendie, basé sur la fusibilité d'une chaîne métallique dès que la température s'élève au delà d'une certaine valeur. La fusion de cette chaîne détermine l'ouverture d'une conduite dans laquelle circule l'eau à haute pression, de telle sorte que le magasin est inondé. Un abri voisin du magasin permet de se réfugier; il doit être capable de résister à l'action des bombes.

Le *transport* doit être fait dans des conditions particulières. S'il est fait par eau, les matières en question doivent être arrimées dans des compartiments spéciaux et elles doivent être recouvertes d'une couche de sable humide de $0^m,20$ d'épaisseur et éloignées de tout feu.

Si le transport est effectué par chemin de fer, il y a des prescriptions différentes suivant la nature de l'explosif et selon qu'il est muni ou non de son étoupille de mise de feu. En général les précautions consistent en une double enveloppe de la caisse renfermant les produits suspects, et en un plancher imperméable du wagon où ils sont placés. La charge maximum de ces wagons est de 5 000 kilogrammes, et ils devront être marqués d'inscriptions très visibles indiquant leur contenu.

Dans l'*usage* des explosifs, on évitera d'employer des cartouches gelées totalement ou en partie, de bourrer par chocs les trous de mine, de chercher à débourrer une mine qui aurait raté, ou même d'y revenir avant d'avoir attendu une heure au moins.

Il ne faut pas faire détoner une cartouche de dynamite par l'introduction de poudre ordinaire dans les trous de mine; cela peut provoquer des explosions incomplètes.

2° EMPLOI DES GAZ LIQUÉFIÉS OU COMPRIMÉS. — Les gaz liquéfiés livrés par l'industrie sont : l'acide carbonique, le protoxyde d'azote, l'ammoniaque, l'acide sulfureux, le chlore, l'acétylène, le chlorure de carbonyle.

Les gaz comprimés fortement et vendus en cylindres résistants sont : l'oxygène, l'hydrogène et le gaz d'éclairage.

En plus des précautions de transport analogues aux précédentes, il convient de parler de la nécessité de ne pas emplir trop les récipients qui doivent

être capables de résister à une pression double de celle à laquelle ils seront soumis et qui doivent être construits en acier doux *sans soudure*. Les pesées destinées à renseigner sur l'emplissage des bouteilles d'acier seront faites par la méthode de la double pesée.

Les épreuves d'essai des bouteilles seront effectuées avec le plus grand soin et la charge d'épreuve ne dépassera pas 175 kilogrammes par centimètre carré; actuellement on exige même 250 kilogrammes.

Enfin, les récipients remplis ne seront pas exposés au soleil ni à l'action d'une source de chaleur.

Dans les fabriques d'eaux gazeuses, les ouvriers porteront des masques et des gantelets les préservant des éclats de verre des bouteilles de mauvaise résistance.

Les pressions à supporter sont de 100 kilogrammes pour le gaz $AzH^3$, de 50 kilogrammes pour Cl, de 90 kilogrammes pour $COCl^2$ et pour $SO^2$.

Pour $SO^2$, le récipient peut être en cuivre.

3° GÉNÉRATEURS A VAPEUR. — Sauf le cas de mauvaise construction et celui de négligence du personnel, ce sont les incrustations et les corrosions qui amènent les explosions.

Nous renvoyons donc le lecteur au chapitre traitant de la purification des eaux destinées aux chaudières à vapeur.

4° MÉLANGES DÉTONANTS. — On a à craindre les mélanges détonants d'hydrogène et d'air dans la *fabrication* du chlorure de zinc et du sulfate de fer, dans l'*électrolyse* de certaines solutions salines, dans le *décapage* des tôles et dans les *salles d'accumulateurs*.

Il faut donc ventiler, ne pas tolérer de feu dans les ateliers ou bien, pour le cas des électrolyses, absorber l'hydrogène par de l'oxyde de cuivre.

La vapeur de sulfure de carbone avec l'air détone comme l'hydrogène. On conserve ce produit sous l'eau dont l'épaisseur atteint 2 mètres dans l'usine de MM. Deiss et Odet.

Le gaz d'éclairage, comme le grisou, peut provoquer des explosions. Il faut surveiller les fuites des conduites et ventiler continuellement les salles où se trouvent des moteurs à gaz.

L'acétylène offre d'autant moins de chances de danger qu'il est plus pur, parce qu'il ne forme pas avec les métaux des acétylures explosibles, mais il détone avec l'air au contact d'une flamme, donc il faut prendre les mêmes précautions que pour le gaz: ventilation énergique, éloignement de tout corps en ignition.

Il est important de contrôler l'aérage des mines. Cela se fait par les procédés indiqués par MM. Le Chatelier et Vicaire.

5° EXPLOSIONS DES GAZ DANS LES HAUTS FOURNEAUX. — Si l'eau destinée à refroidir une tuyère pénètre par une fissure dans la tuyère, elle est entraînée dans le fourneau, y développe une masse énorme de vapeur, et, si le gueulard est fermé, es gaz sont refoulés dans la tuyère et font éclater la machine soufflante. D'autres causes peuvent produire les mêmes effets (accident de la Pensylvanie en 1874, qui s'étendit à 20 kilomètres et prit les proportions d'une vraie catastrophe).

Acheson recommande d'avoir des ouvriers capables de voir si de la vapeur

d'eau est introduite dans le fourneau, d'établir des registres en avant du point où les tubulures conduisent le vent aux tuyères et de ne fermer le gueulard que lorsque les tuyères recommencent à souffler.

**Travaux dans les milieux délétères. — Manière d'éviter l'asphyxie.** — L'asphyxie se produit par l'acide carbonique et le chlore, et l'asphyxie accompagnée de l'empoisonnement est à craindre lorsque le gaz respiré est l'oxyde de carbone ou l'hydrogène sulfuré.

L'*acide carbonique* se produit surtout dans trois cas qui sont : les fermentations dans les brasseries, les décompositions de matières organiques au fond des puits et le dégagement d'acide carbonique à la partie supérieure des fours à chaux.

Dans le premier cas on aérera les salles où se trouvent les cuves ; dans le second, on attachera les puisatiers par une ceinture reliée à une corde, de manière à les retirer à temps lorsqu'ils commencent à se sentir asphyxiés ; dans le troisième cas, on défendra aux ouvriers de se tenir, pour se reposer, à la partie supérieure du four.

Le *chlore* est respiré surtout par les hommes qui enlèvent le chlorure de chaux des chambres où on l'a préparé. On a relié ces chambres par un registre à la grande cheminée de l'usine, mais le mieux est d'avoir une ouverture de défournement sur le sol des chambres.

Il est toujours bon de ventiler au niveau du sol et d'asperger le sol d'eau ammoniacale dans les ateliers où les fuites d'appareils générateurs de chlore peuvent se produire.

L'*oxyde de carbone*, inodore et très toxique à la dose de 1 à 2 p. 100, se produit dans les usines métallurgiques à la *partie supérieure* des *hauts fourneaux* et dans les industries où l'on pratique le *séchage d'objets* par l'action de petits foyers de charbon de bois brûlant à l'air libre. La ventilation énergique et le transport rapide des hommes asphyxiés hors de la pièce méphitisée doivent être sérieusement prévus et pratiqués.

L'*hydrogène sulfuré* est un poison violent et rapide. Les ouvriers tombent d'une masse : c'est le *plomb*.

Il faut ajouter du sulfate de fer ou de zinc ou du chlorure de zinc dans les cuves suspectes de dégager ce gaz, en y adjoignant de la chaux lorsque l'acide carbonique l'accompagne (gazomètres).

On remplace ces substances par les bioxydes de manganèse ou de plomb dans le nettoyage des chaudières.

Les ceintures de sûreté sont recommandées aux ouvriers qui nettoyent les conduites d'eaux sulfureuses.

L'*hydrogène arsénié* accompagne souvent l'hydrogène impur destiné aux aérostats ; on l'absorbe par le sulfate d'argent.

L'*ammoniaque*, toxique à la dose de 10 p. 100 environ, est enlevé rapidement par l'action de l'eau envoyée par une lance d'incendie de gros calibre.

Lorsque les matières sont trop délétères et qu'il est nécessaire de pénétrer dans l'endroit où elles se produisent, on munit les travailleurs d'appareils respirateurs de modèles divers : Stenhouse, Tyndall, Layet, Simmelbauer, Stolz, etc., dont la description nous entraînerait trop loin. Qu'il nous suffise de les signaler.

**Premiers soins à donner en cas d'accidents.** — Il faut avoir une boîte de secours renfermant : du *linge* à pansement, de l'*ouate* hydrophile, de la *gaze stérilisée*; des *solutions* d'acide phénique à 1 p. 100, de sublimé à 1 p. 1000, d'acide borique à 3 p. 100, d'acide picrique à 1 p. 100; un matériel permettant d'arrêter provisoirement une hémorragie; un brancard pour transporter un blessé.

Pour les plaies, on arrête d'abord l'hémorragie par compression des artères de l'aisselle si la plaie est au bras, de l'aine si la plaie est à la jambe, de la partie antéro-latérale du cou si la plaie est à la tête; puis il faut *laver* pour enlever les corps étrangers par le choc seul de l'eau antiseptique; enfin, refermer le mieux possible la plaie, la couvrir de gaze stérilisée, puis de taffetas gommé, enfin mettre un bandage peu serré pour l'immobiliser.

Dans le cas de blessure envenimée, il faut interrompre le trajet des vaisseaux entre la plaie et le cœur par un lien élastique (tube de caoutchouc ou bretelle).

En cas de *contusion*, une compresse d'eau-de-vie camphrée et l'élévation du membre sont les premiers soins à prendre.

Pour les *fractures*, les choses sont plus compliquées. Disons seulement que l'on reconnaît la fracture à la douleur que provoque le déplacement du membre, au changement de forme de ce membre, à la crépitation, difficile d'ailleurs à percevoir pour des personnes peu exercées à soigner des blessés. On cherchera, dans tous les cas, à ramener le membre dans sa position ordinaire, doucement et en tirant légèrement le membre dans le sens de sa longueur. Si l'os fait saillie en dehors des chairs, on lavera son extrémité visible et la plaie produite par son passage avec une eau antiseptique; puis, on le fera rentrer dans les chairs par une traction pratiquée avec soin. Dans tous les cas, lorsque l'on aura remis le membre dans sa situation à peu près normale, on l'entourera de planchettes qu'on attachera ensemble pour mettre le membre dans l'immobilité.

Pour les *entorses*, on pose des compresses mouillées et froides, et on prescrit l'immobilité. On appelle le médecin si l'inflammation se développe beaucoup.

Pour la *luxation*, il faut l'aide d'un chirurgien; en l'attendant, on applique le même traitement que pour l'entorse.

Souvent, des corps étrangers se trouvent pénétrer dans les yeux, les fosses nasales, les oreilles, la bouche, le larynx. On comprend que les soins à donner sont alors très variables avec le lieu et la nature de l'accident.

Dans les cas de *foudroiement* par contact avec des conducteurs électriques il faut, après avoir séparé la victime du conducteur, ce qui doit se faire avec beaucoup de circonspection (Voy. *Bulletin* n° 11 de l'Association des industriels de France contre les accidents), pratiquer la traction rythmée de la langue et la respiration artificielle, même si la victime présente les apparences de la mort.

Les brûlures faites par le feu doivent être traitées d'abord par l'extinction du feu au moyen d'une couverture dont on entoure le corps de la personne brûlée, puis par l'eau froide dont on inonde la partie brûlée. On lave ensuite les brûlures à l'eau boriquée, on vide les ampoules par des piqûres d'épingle sans enlever l'épiderme soulevé, et on fait un pansement à la gaze stérilisée

imbibée de la solution d'acide picrique. On renouvelle le pansement tous les trois jours.

On réchauffe le malade que l'on a aspergé d'eau froide par des couvertures chaudes et en lui faisant prendre un grog. Si la brûlure a été faite par les acides, on fera de même ; seulement, on lavera la plaie avec une solution de carbonate de soude à 10 grammes par litre avant de faire le pansement à l'acide picrique.

Pour les brûlures par les alcalis, on fera les lavages avec de l'eau vinaigrée (1 partie de vinaigre pour 3 parties d'eau).

Si l'accident consiste en projection de chaux vive dans l'œil, on fera les lavages avec de l'huile de table puis avec de l'eau sucrée qui calmera la douleur.

Je terminerai en insistant sur certaines précautions bonnes à connaître dans les cas d'asphyxie. Outre l'aération et la neutralisation chimique du gaz, quand elle est possible, on peut, avant de pénétrer dans la pièce suspecte, y introduire un animal (poulet, lapin) et le laisser trois ou quatre minutes afin de voir si l'on peut s'y risquer. Il faut éviter d'entrer avec une bougie allumée qui peut provoquer des explosions.

Un sachet de chlorure de calcium placé devant la bouche de l'ouvrier qui descend dans une fosse où se produisent des émanations sulfhydriques est avantageux. On lave l'asphyxié avec une solution de sulfate de fer ou de cuivre, on favorise les vomissements par le chatouillement de l'arrière-gorge, puis on fait les tractions rythmées de la langue et la respiration artificielle. Des inhalations d'oxygène, des piqûres d'éther, des sinapismes compléteront ce traitement si le malade reste en syncope mais respire encore. Puis on réchauffe le malade après l'avoir séché. Dans l'asphyxie causée par éboulement, les soins sont les mêmes, les précautions spéciales sont seulement relatives à l'extraction très prudente de la victime.

Ces considérations sont tirées du livre fort intéressant de P. Razous. Je les ai déjà publiées dans un article paru dans *la Science au* XX^e^ *siècle* (1).

(1) Voy. P. Razous, *La sécurité du travail dans l'industrie*; et C. Chabrié, *La Science au* XX^e^ *siècle*, n^os^ d'août et septembre 1901.

# NOTIONS SUR LE MATÉRIEL

## EMPLOYÉ DANS LES USINES DE PRODUITS CHIMIQUES

### TRANSPORT DE FORCE (1)

Les différents transports de force dont on dispose dans l'industrie pour actionner les machines sont : les transmissions, le courant électrique, l'eau sous pression, l'air sous pression.

Occupons-nous ici des transmissions.

Dans les exploitations industrielles, les distances existant entre les points de production et de réception de force augmentent chaque jour. L'industrie a donc dû s'efforcer d'utiliser le plus parfaitement possible la force produite, et elle emploie dans ce but : les transmissions par courroies, par câbles de chanvre, par câbles en fils métalliques et, dans ces derniers temps, par les chaînes à rouleaux.

La transmission par courroies est la plus simple et est toujours employée de préférence, quand la distance n'est pas trop grande et la force à transporter pas trop considérable. Le prix d'une courroie est plus avantageux que celui d'une corde de chanvre, même pour une distance supérieure à 15 mètres. La force à transporter est naturellement limitée par la force de résistance de la courroie, et il vient un moment où l'emploi de cette dernière n'est plus pratique.

Les courroies simples sont toujours plus avantageuses que les doubles ou les triples. On doit employer les premières tant que leur largeur ne dépasse pas 500 millimètres. Au-dessus, on emploie les doubles.

Les pertes par frottement sur les volants sont, dans les plus mauvaises conditions, de 5 p. 100.

Le cuir est la substance qui est la plus employée pour les fabriquer. Ensuite viennent : le coton, le filet en poils de chameau, et le caoutchouc. Les courroies de cuir ne peuvent supporter ni les hautes températures, ni l'humidité. Elles deviennent cassantes et sèches dans le premier cas, humides et glissantes dans le second. Les courroies de poils de chameau, de caoutchouc et de coton imprégné résistent bien à l'humidité.

Il est nécessaire de débarrasser de temps en temps les courroies des malpropretés qui y adhèrent, afin de les conserver. Pour cela, on les lave à l'eau de

(1) Voir Parnicke, *Die Manischellen der Hilfsmittel*, Francfort, 1898.

savon, on les laisse sécher, puis on les frotte fortement avec un mélange de suif et d'huile de baleine.

Les extrémités des courroies sont ordinairement collées ou cousues, ou encore réunies par des agrafes spéciales dont les plus employées sont celles de Bechmann et Harry.

Les transmissions en cordes de chanvre ne doivent être employées (comme celles de cuir, du reste) qu'en des espaces fermés ou couverts. La distance maximum doit être de 30 mètres entre les points de production et d'utilisation de force. Les cordes ont l'avantage de permettre de faire marcher plusieurs roues motrices au moyen d'un seul volant, en faisant passer sur les différentes roues une ou plusieurs des cordes formant la courroie.

Le diamètre des cordes peut varier de 25 à 30 millimètres. Les cordes et les courroies peuvent être croisées quand on veut faire marcher les roues en sens contraire.

On a intérêt à employer des cordes de coton pour de petites transmissions, parce qu'elles ont des roulements très doux et ont peu de soubresauts.

Si la force doit être transportée à plus de 30 mètres et que la transmission doive s'effectuer à l'air libre, on a avantage à se servir de fils métalliques. On peut ainsi transporter une force à 2000 mètres. Le diamètre des cordes varie de 7 à 26 millimètres et on a soin de protéger les rainures des volants pour en éviter l'usure.

En règle générale, dans une courroie, la partie inférieure doit « tirer » comme la partie supérieure.

## TRANSPORT DES MATÉRIAUX

Les systèmes de transport dans les exploitations ou dans les usines ont une grande importance. On distingue les systèmes pour : transports horizontaux, verticaux ou angulaires, qui s'appliquent, suivant les cas, aux solides, aux liquides ou aux gaz.

### Transport des matériaux solides.

Il s'applique surtout dans les cas où l'on a besoin d'envoyer dans une machine ou dans différents appareils des produits non encore traités, ou de transporter le produit terminé dans des magasins.

Je citerai d'abord le transport *à hélice* ou *en escargot*.

Dans ce cas le produit doit être sec et ne pas contenir de trop gros morceaux. Il est mis dans une auge en fer qui se meut horizontalement au moyen d'une hélice aussi en fer. Si la substance est humide ou concassée, on se sert de fonte. Ce mode de transport est applicable jusqu'à une distance de 40 mètres. On peut donner à l'appareil une inclinaison qui peut aller jusqu'à 45° si cela est absolument nécessaire, mais l'effet utile est de beaucoup diminué. Les différentes pièces doivent facilement pouvoir être remplacées en cas d'accident. Un des meilleurs appareils de ce genre est celui construit par Rössler et Reinhard, de Münich.

M. Kreiss (de Hambourg) a introduit dans le commerce un autre système d'hélice plus léger et moins cher que l'ancien. La spirale est construite différemment et les ailes, au lieu d'être d'une seule lame et pleines, sont formées de lames de fer évidées et ayant une coupe spéciale (fig. 11) qui leur assure beaucoup de légèreté.

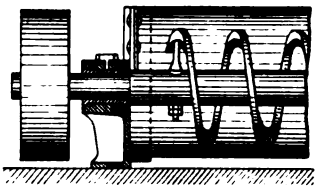


Fig. 11. — Hélice de Kreiss (d'après Parnicke).

La même maison construit encore une autre forme que l'on appelle *gouttière propulsive* ou, selon M. le Professeur Fischer (de Hanovre), la *bascule*. Cette machine transporte horizontalement ou obliquement tous les produits, qu'ils soient pulvérisés, granuleux, petits, gros, fibreux, laineux, humides, chauds ou visqueux.

L'appareil (fig. 12) se compose d'une gouttière ouverte ou d'un tube fermé, appuyé sur des supports inclinés. Une manivelle fixée à un de ces supports imprime

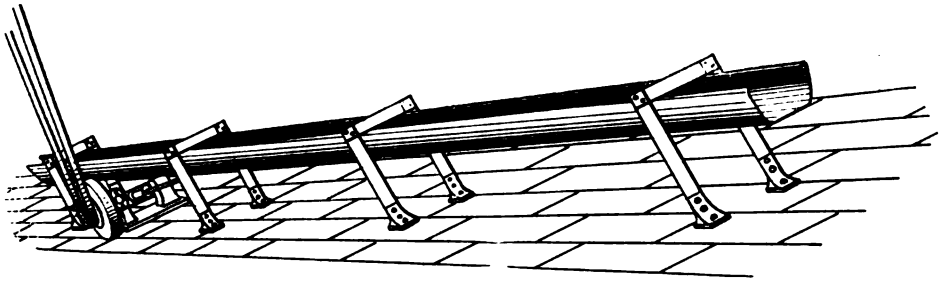


Fig. 12. — (D'après Parnicke).

à l'appareil un mouvement de va-et-vient qui se communique à la substance qui s'y trouve. De cette façon chacune des parties du corps se meut pour elle-même et n'exerce qu'une faible pression sur les parties voisines, ce qui fait que le

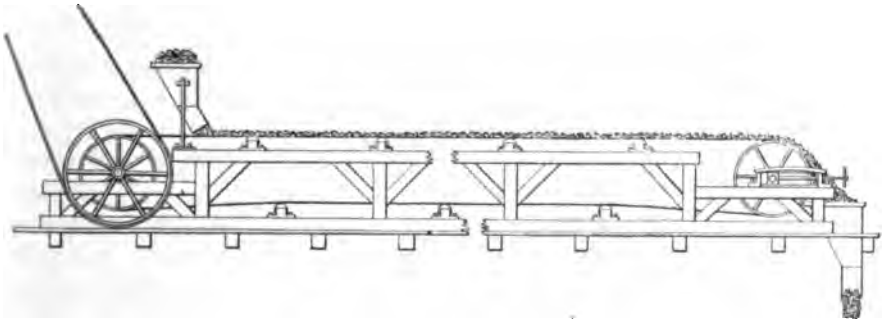


Fig. 13. — (D'après Parnicke).

transport s'effectue sans dommage pour le produit quel qu'il soit, et diminue la force nécessaire au fonctionnement de tout l'ensemble. Ce système très simple peut s'appliquer dans toutes les exploitations et à n'importe quelle substance.

Un autre mode de transport est celui qui s'effectue au moyen de « bandes » ou courroies sans fin. Il convient particulièrement pour les grandes distances

et pour les corps farineux ou pulvérisés. Ces bandes sont formées de larges courroies simples ou multiples, en chanvre caoutchouté, qui s'appuient sur des rouleaux et sont mises en marche au moyen d'un volant et d'une transmission (fig. 13).

Le produit à transporter est versé sur la bande à l'endroit convenable au moyen d'une sorte d'entonnoir, qui est constamment rempli. Le dernier rouleau est muni d'une vis ou de poids destinés à maintenir la tension pour les grandes distances.

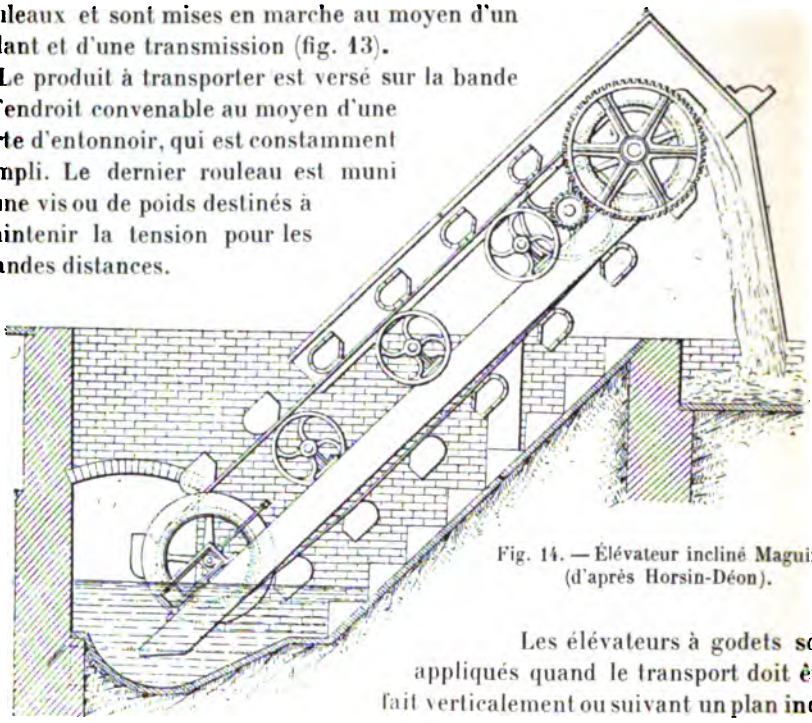


Fig. 14. — Élévateur incliné Maguin (d'après Horsin-Déon).

Les élévateurs à godets sont appliqués quand le transport doit être fait verticalement ou suivant un plan incliné. Ils se composent d'un certain nombre de godets fixés soit sur deux chaînes, soit sur une courroie de caoutchouc glissant sur des rouleaux qui la soutiennent en haut et en bas et assurent sa direction. Le rouleau supérieur est ordinairement mobile et assure la tension nécessaire au fonctionnement de l'appareil. C'est lui qui joue aussi le rôle de moteur (fig. 14).

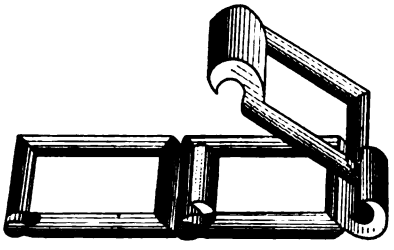


Fig. 15. — (D'après Parnicke).

Il est préférable d'installer le système verticalement quand on a affaire à des produits secs, et incliné quand ils sont humides, parce que les godets se vident plus facilement dans cette dernière situation. On peut aussi enfermer tout l'appareil dans un tube, ce qui évite toute perte de produit, ainsi que les accidents qui peuvent arriver aux personnes se trouvant près de la chaîne. Cette dernière installation est nécessaire pour les liquides.

Une invention américaine est quelquefois employée à la place de tous les systèmes ci-dessus. C'est la chaîne désarticulée du système Ewart, Gray, Lay et Gaston (fig. 15). On peut remplacer un ou plusieurs rouleaux suivant que tout l'ensemble doit être allongé ou rétréci. Mais ces chaînes sont-elles plus durables et moins chères que celles de l'ancien système? Peuvent-elles travailler

aussi bien à ciel ouvert que dans les espaces humides et chauds, et demandent-elles moins de dépense de force? Les renseignements nous manquent sur ces points.

Ce système est construit de façon à adopter n'importe quelle forme suivant le besoin et à être facilement réparé par le premier venu. Elles ont donné de bons résultats, mais toutefois les rouleaux doivent être assez gros parce qu'ils sont en fonte.

Les systèmes étudiés jusqu'ici sont en quelque sorte automatiques. Mais, en dehors de ceux-ci, il en existe toute une série qui travaillent alternativement et dans toutes les directions: ce sont les plates-formes mobiles, les ascenseurs, les moufles, les grues.

Les plates-formes mobiles sont des

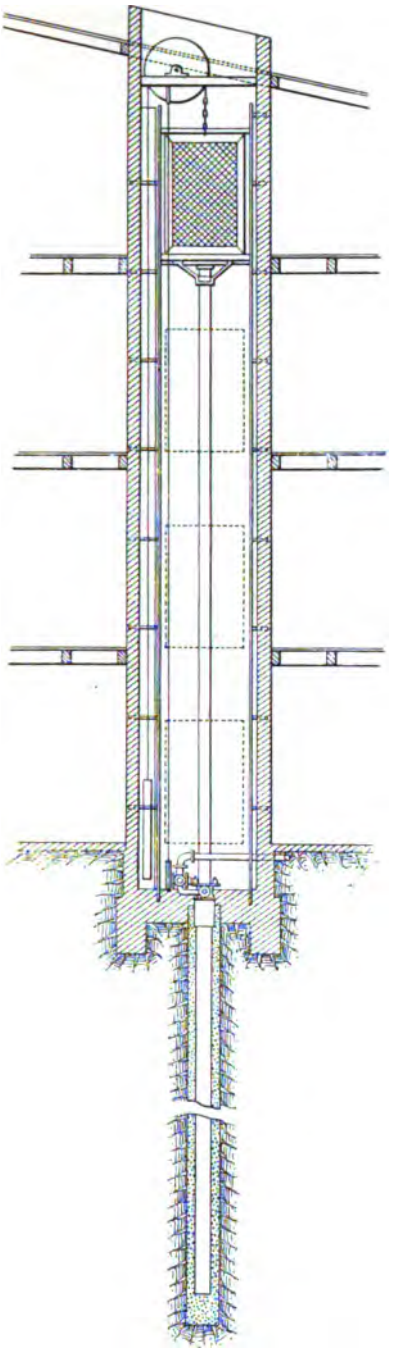


Fig. 16. — (D'après Parnicke).

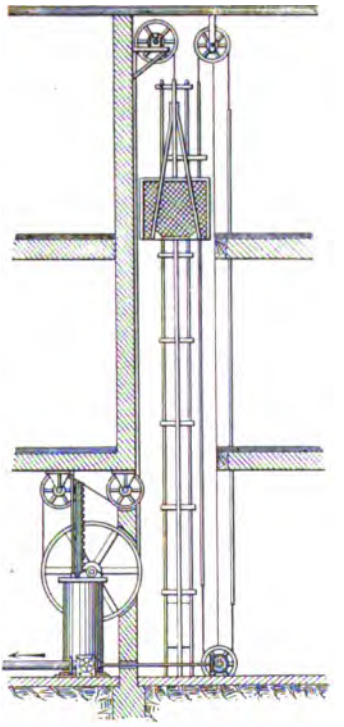


Fig. 17. — (D'après Parnicke).

sortes de plateaux qui glissent sur rail et sont mis en mouvement par la

main, par des transmissions, par la vapeur, la force hydraulique ou électrique.

La forme la plus simple est le *chien*, sorte de tablette que l'on peut mouvoir à la main. Il est ou non muni de freins, et la tablette peut être remplacée par un godet. Il sert comme wagon de transport pour les cailloux, pour les pyrites dans et hors des fours et pour les morceaux de sulfates provenant des résidus des fabriques d'acide azotique, etc. Il sert aussi à transporter le fulmicoton dans une cuve d'eau pour le lavage, dans les usines où l'on fabrique ce produit; dans ce dernier cas, on emploie la force électrique ou hydraulique.

Les ascenseurs peuvent s'appliquer aussi aux usages ci-dessus. Ce sont des plates-formes mobiles verticales, transportant les matériaux de bas en haut ou de haut en bas. L'ascenseur peut être fixé directement sur la tige du piston du cylindre moteur. La hauteur à laquelle il s'élève dépend donc de la plus ou moins grande profondeur à laquelle la tige du piston s'enfonce dans le sol. La figure 16 représente ce système dans le cas d'un moteur hydraulique.

Si, pour une raison ou une autre, il est inapplicable, on se sert de transmissions par chaînes ou par câbles; ces derniers sont préférables parce que toute personne peut les réparer à la rigueur. Ces transmissions sont mises en mouvement par la vapeur, l'électricité ou l'eau. La figure montre un ascenseur muni de ce dernier mode de moteur. La force motrice de la pompe est transmise au moyen de cordes métalliques (fig. 17).

Un système automatique de freins et de griffes garantit contre la rupture de la chaîne ou des cordes. L'ascenseur peut être installé de telle sorte que la plate-forme, parvenue au point culminant de sa course, redescende automatiquement.

Deux autres appareils, que l'on rencontre dans toutes les exploitations petites ou grandes, sont les moufles et les crics. Ces derniers, pour les grosses charges, sont hydrauliques et sont alors appelés « valets élévateurs ».

La moufle, dans sa forme la plus simple, se compose d'une poulie fixe et d'une poulie mobile, reliées l'une à l'autre par des cordes ou des chaînes. La charge est placée sous la poulie mobile qui est elle-même au-dessous de la poulie fixe. L'équilibre qui doit exister entre la charge et la force motrice (homme ou machine) est mieux égalisée avec plusieurs poulies, et on emploie cette dernière combinaison quand on a affaire à des charges considérables. On peut aussi mettre deux poulies fixes de même axe au lieu d'une à la partie supérieure et la chaîne passe successivement sur les deux. Ce sont alors les moufles différentielles, qui ont été elles-mêmes remplacées depuis quelques années par les moufles à vis. Dans ce système, la chaîne qui porte la poulie mobile passe sur une poulie fixe portant des dents destinées à retenir les maillons de la chaîne. Le mouvement est donné à l'appareil par une roue latérale s'engrenant sur la poulie fixe et portant une chaîne indépendante. C'est cette dernière que l'on tire d'en bas.

Un seul homme peut élever, avec ce dernier appareil, un poids de 10 000 kilogrammes.

On peut employer un second câble quand la force à transporter est trop grande; dans ce cas, il est préférable d'employer un volant particulier pour chaque corde; on réunit les deux volants de telle façon que chacun d'eux supporte le même effort.

Les cordes de chanvre et les cordes métalliques sont raccordées sans bourrelets pour éviter les secousses.

Un journal, *Dampf*, donne les conseils suivants pour la conservation des cordes :

I. *Chanvre.* — 1° On imprègne les cordes d'une solution de 100 grammes de savon par litre d'eau et on laisse sécher la corde en la tendant. On l'enduit ensuite d'une solution de goudron appliquée à chaud. On fait sécher à l'air.

2° On trempe la corde sèche quatre jours dans la solution de 150 grammes de sulfate de cuivre par litre d'eau. On laisse sécher et on enduit de goudron.

II. *Cordes métalliques.* — 1° On chauffe du graphite avec du suif jusqu'à consistance de beurre et on frotte le métal avec ce produit au moyen d'une brosse. On répète ce traitement toutes les trois à six semaines. Il protège de la rouille, empêche le frottement sur les volants et des fils entre eux.

2° La corde est enduite d'un mélange d'*huile de lin* brute et de goudron végétal.

3° Quand les cordes doivent passer dans l'eau ou sous la terre, on les garantit avec un mélange appliqué à chaud de 35 litres de chaux éteinte chauffée avec 50 à 60 litres de goudron minéral ou végétal.

Le système de transmission par chaîne convient dans les cas où les autres ne peuvent s'appliquer. Il s'emploie surtout pour de petites distances, avec de petits volants et quand l'espace où se trouve l'appareil est trop chaud ou trop humide.

Il existe encore d'autres systèmes de transmissions, mais qui n'ont pas d'emploi dans l'industrie chimique.

## Transport des liquides.

L'appareil le plus pratique pour vider le contenu d'un récipient dans un autre, quand il n'y a pas de robinet à ce récipient, est le siphon. Toutefois son inconvénient est l' « amorçage », qui est quelquefois dangereux quand on manie des liquides acides ou caustiques. Dans ce cas on emploie habituellement des siphons à robinets que l'on remplit à l'avance avec de l'eau ou avec la solution à siphoner.

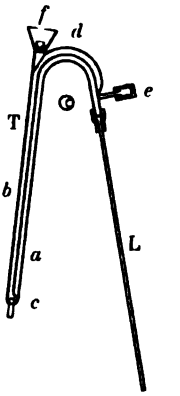


Fig. 18. — (D'après Parnicke).

La maison « die Thonwarenwerke Bettenhausen », *à Cassel*, emploie des siphons à acides de trois formes, savoir : forme I, siphon pour souffler avec soupape ; forme II, siphon pour verser avec soupape ; forme III, siphon pour verser sans soupape.

Cette maison s'exprime comme suit sur l'emploi de ces appareils :

Forme I. — Le siphon se compose d'une tige plongeante T et d'un tube L. La première, dans laquelle passera le liquide, contient le tube d'écoulement proprement dit *a* et en bas une soupape simple *c* formée d'une perle de verre. L'ouverture *d* ne sert qu'à introduire la

perle et à nettoyer le siphon. On souffle par *e*, aussitôt que le liquide a atteint

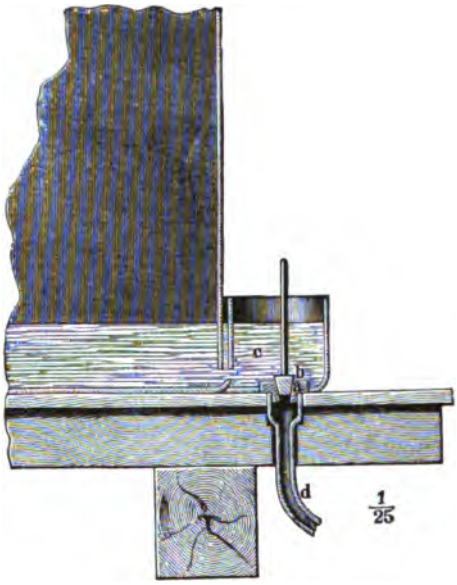



Fig. 19. — Écoulement de l'acide sulfurique des chambres de plomb (cliché Lunge).

le même niveau dans T et la tourie (par exemple); par suite de la pression,

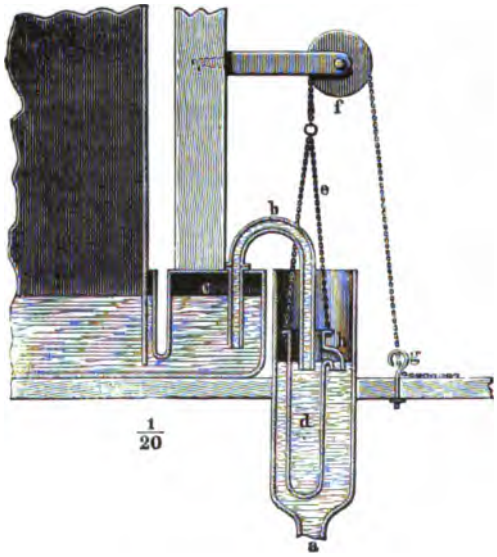



Fig. 20. — Siphon pour tirer l'acide des chambres de plomb (cliché Lunge).

la soupape fonctionne et le principe de la pissette entre en jeu. On ferme naturellement *d* auparavant.

Le tube L n'est pas d'une pièce avec T, mais est rapporté et peut être en

verre, terre, caoutchouc ou en plomb. Pour la mise en marche, il suffit de souffler légèrement par *e* et de fermer ensuite cette soupape au moyen d'un tube de caoutchouc fermé à un bout. Pour arrêter l'écoulement avant que la tourie ne soit entièrement vidée, on enlève ce tube de caoutchouc.

Ces siphons conviennent pour les acides, les alcalis et les solutions attaquant les métaux.

Le principe de ce siphon repose sur ce fait que, lorsqu'on plonge le tube T dans le liquide, il doit y en entrer suffisamment pour qu'on puisse le

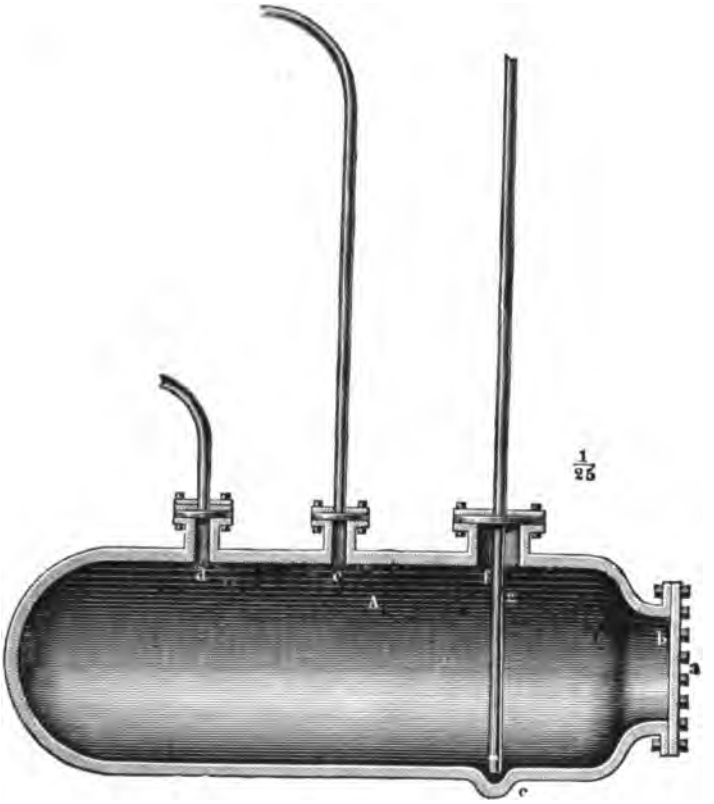


Fig. 21. — Monte-acide (modèle anglais), cliché Lunge

remplir entièrement en soufflant. Pour cela il faut que ce tube entre jusqu'à la moitié au moins de sa hauteur dans le liquide. On se sert aussi de la forme II ou III.

Forme II. — Analogue a I (fig. 18). Par l'entonnoir *f* on verse le liquide qui par sa pression ferme la soupape *c*, remplit le tube *a* et enfin s'écoule par L. Pour se servir de l'appareil, on introduit T dans le liquide, ferme *e* et verse du liquide à siphoner ou de l'eau, si elle ne gène pas, dans *f* jusqu'à ce que l'appareil entre en marche. Pour arrêter l'écoulement, il suffit d'ouvrir *e*.

Ce siphon a l'avantage de pouvoir vider de petites quantités de liquide.

Forme III. — Convient dans l'industrie où l'on doit siphoner de grandes

quantités de liquide, rapidement. Les tubes sont très larges et la mise en marche se fait avec une facilité que ne présentent pas les anciens systèmes industriels.

Le siphon se compose du tube T, d'un tube courbe M relié au tube déverseur L, reliés tous trois par des raccords de caoutchouc. On verse du liquide dans L au moyen d'une boule placée sur le tube intermédiaire M, et, en même temps, on aspire l'air du tube T. On amorce ainsi très facilement un siphon, quelle que soit sa grandeur.

Une bulle d'air qui se produirait dans le siphonage, comme cela a lieu quelquefois avec l'acide chlorhydrique brut, n'arrête pas le fonctionnement.

Il suffit d'ouvrir *e* pour arrêter totalement l'écoulement, et de fermer *d* pour l'arrêter temporairement.

Quand on a affaire à de simples touries pour l'usage fréquent et journalier, il est préférable de se servir simplement du dispositif consistant en un support à bascule employé ordinairement pour les touries d'acide.

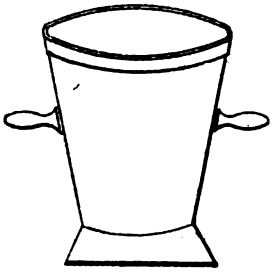


Fig. 22. — Cornue pour lessives (d'après Moride).

Fig. 23. — Cornue à lessives (d'après Moride).

On emploie pour le transport des liquides certaines dispositions qui sont représentées par les figures ci-contre (fig. 19 et 20).

Dans le monte-acide (modèle anglais) on fait arriver le liquide par la tubulure *c* (fig. 21), puis on exerce une pression par de l'air comprimé soufflé par le conduit *d*; le liquide, refoulé, s'échappe alors par la tubulure *g*. On peut nettoyer l'appareil en ouvrant l'ouverture *b* fermée et boulonnée pendant le fonctionnement de l'appareil. Enfin, on transporte de petites quantités de liquide dans des cornues qu'on porte à bras d'hommes au moyen de poignées de diverses formes (fig. 22 et 23).

## Mélange des gaz.

Les mélanges que l'on peut faire avec les gaz sont identiques à ceux que l'on peut faire avec les liquides. On peut mélanger des gaz froids et chauds, secs et humides, légers et lourds, sains et nuisibles, pour obtenir soit un nouveau corps, soit un abaissement ou une élévation de température, ou encore la purification et la clarification de certains d'entre eux.

Le mélange de gaz à pressions différentes donne un mélange nouveau dont la pression n'égalera aucune des pressions primitives, et la pression finale est calculée en appliquant la loi du mélange des gaz.

Le mélange des gaz à *poids spécifiques différents* est facile. Si le gaz le plus lourd arrive, ou tombe, sur le plus léger, il le traversera entièrement et ce dernier aura tendance à remonter vers le haut. Le mélange est donc bien intime. Il l'est encore si le plus léger arrive au-dessous du plus lourd, placé à

l avance dans l'espace où se fait le mélange, et le traverse de bas en haut.

Le mélange de gaz chauds et froids revient au cas précédent, puisque le gaz froid est plus lourd que le chaud ; aussi, les deux méthodes ci-dessus s'appliquent-elles également selon que l'on met le premier le gaz froid ou le chaud dans le mélangeur.

On a construit un grand nombre d'*instruments* servant à mesurer la tension et la vitesse des gaz. Dans la pratique, on ne se sert que de ceux qui servent à mesurer la tension des gaz des foyers.

Le plus simple que l'on puisse construire facilement et rapidement est formé d'un simple tube en U rempli d'eau. On le transporte directement à l'endroit où il doit servir, ou bien on le réunit à l'appareil au moyen d'un tube convenable. La différence de niveau dans les deux branches donne le renseignement demandé : c'est le manomètre à air libre.

Le Dr König (de Spandau) a construit un appareil ingénieux, qui repose sur le principe des tubes communicants. Il est formé de deux tubes concentriques (fig. 24), ce qui permet de faire une lecture exacte, l'instrument n'étant pas placé verticalement, condition qui est nécessaire avec les autres modèles.

Pour faciliter la lecture, on met dans le fond du tube extérieur un liquide très dense et coloré, et par-dessus, dans les deux tubes, un autre liquide léger et aussi coloré. Les deux liquides ne sont pas miscibles. La couche de séparation se trouve donc dans la partie étirée du tube, ce qui permet de la distinguer sûrement et facilement. Une échelle graduée placée derrière sert de repère. Le tube intérieur est mis en communication avec la cheminée, par exemple, et la vitesse du courant gazeux fait varier le niveau des liquides.

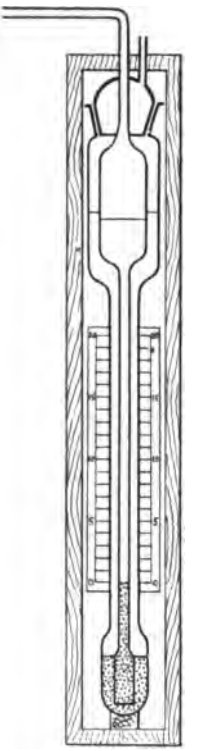


Fig. 24. — (D'après Parnicke).

Comme les tubes de verre sont fragiles et qu'une lecture exacte nécessite une certaine pratique, on a construit des instruments munis d'un petit index se déplaçant avec le liquide dans le tube intérieur.

On a parlé aussi d'un autre appareil reposant sur le principe du pyromètre à air, qui a été construit par Waller Dürr et A. Custodis.

## APPAREILS DE FILTRATION

L'appareil classique et usuel pour la filtration dans l'industrie, est le filtre presse. Il est représenté par les cinq figures ci-contre (d'après Delhotel).

Les trois premières figures montrent :

La première (fig. 25), la coupe de deux éléments consécutifs;

La deuxième (fig. 26), une portion de la partie métallique d'un élément vu de face;

La troisième (fig. 27), la coupe d'un élément pris perpendiculairement a son plan ;

La quatrième (fig. 28), l'ensemble des plateaux serrés les uns contre les autres, vus perpendiculairement à leur plan ;

La cinquième (fig. 29) est la même que la précédente, les plateaux étant vus parallèlement à leur plan.

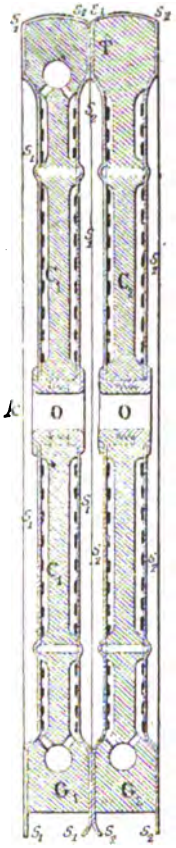



Fig. 25.

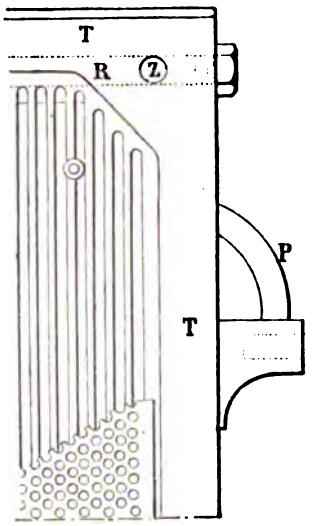



Fig. 26.

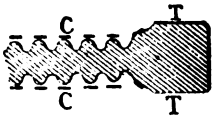



Fig. 27.

(D'après Delhôtel).

Les plateaux sont en fonte, ou en pitch-pin lorsque les liqueurs sont acides, C'est meilleur marché, mais moins solide.

Le liquide à filtrer vient dans le canal OO (fig. 25) ou Q (fig. 28) par le robinet K, traverse les serviettes $S_1$ et $S_2$, faites en toile de lin, de chanvre, en feutre, en drap, etc., puis les tôles perforées $C_1$ (fig. 25), puis les cannelures, et s'écoule par les canaux $G_1$ $G_2$ (fig. 25), auxquels correspondent des robinets $m_1$,$m_2$ (fig. 28).

Pour laver un filtre-presse, on envoie par les tuyaux $x$ ou $y$ (fig. 29), de l'eau ou de la vapeur qui se rend par un conduit Z (fig. 26 et 28) ou R (fig. 26) dans les plateaux (un plateau sur deux est en communication avec ce conduit). On ouvre les robinets $G_2$, $G_4$, $G_6$, en tenant fermés les robinets $G_1$, $G_3$, $G_5$. Le

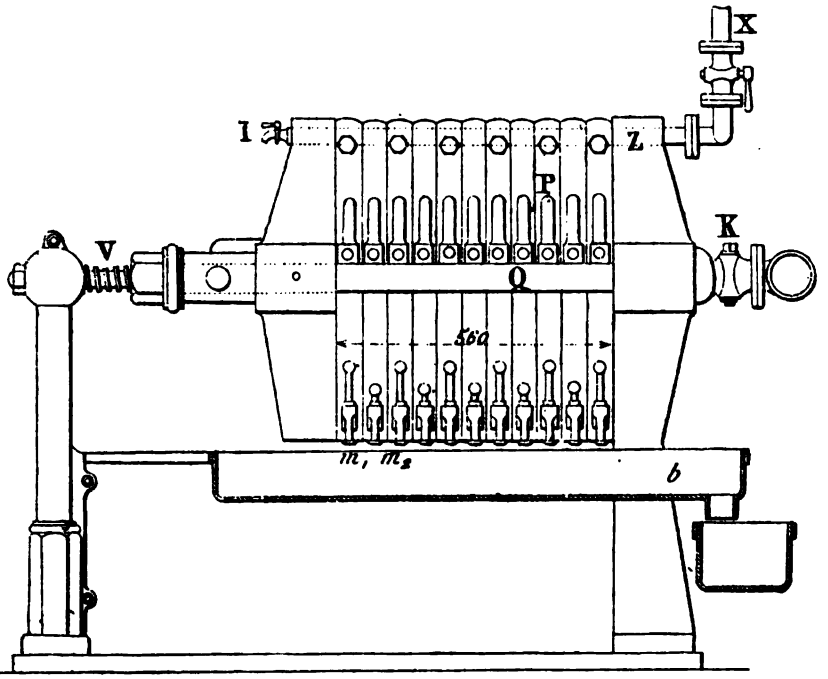



Fig. 28.

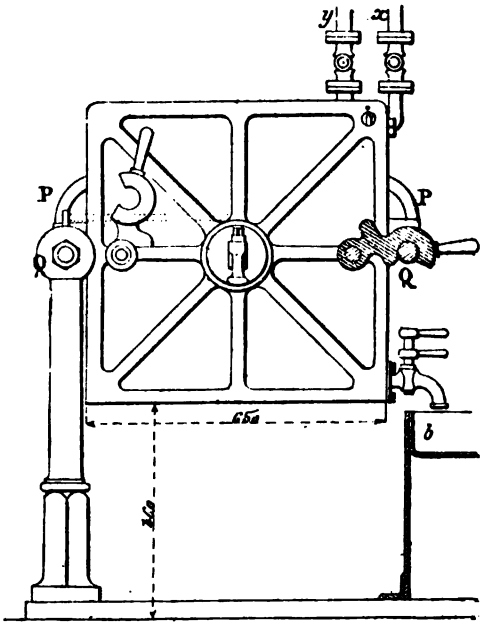



Fig. 29.

(D'après Delhôtel).

liquide ou la vapeur traverse ainsi tout le système des filtres et s'échappe par la moitié des robinets.

Pour un nettoyage complet, on desserre les plateaux, on les écarte, on fait tomber les tourteaux, on lave et brosse les serviettes.

Il est bon d'avoir un système de serviettes de rechange.

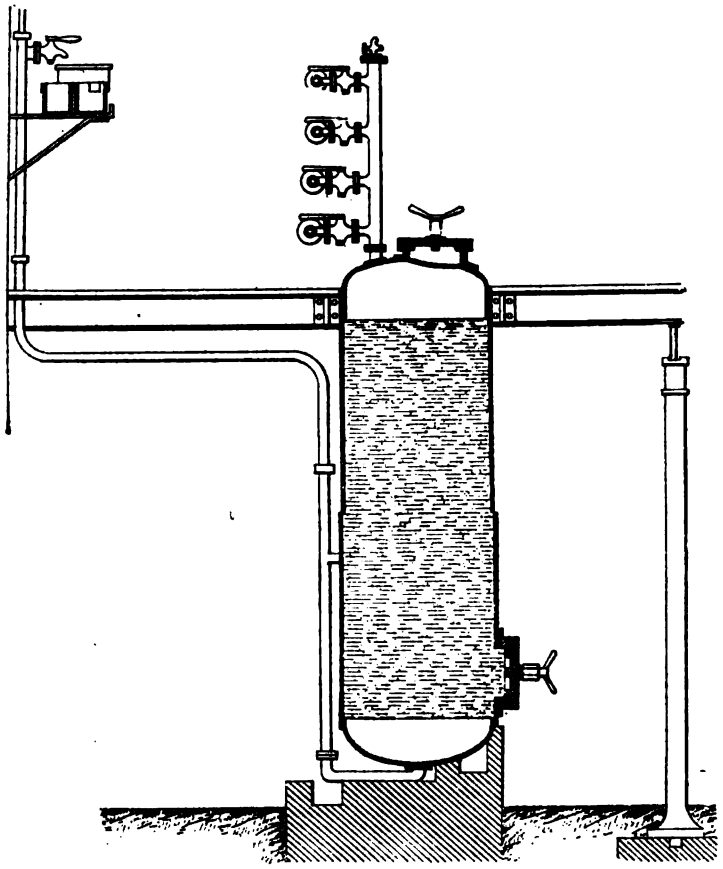


Fig. 30. — Filtre clos Cail (d'après Horsin-Déon).

Le filtre clos, système Cail, est un filtre à charbon (fig. 30) utilisé en raffinerie pour filtrer les jus sucrés.

## APPAREILS DE TRIAGE MÉCANIQUE

Les appareils de triage mécanique sont fondés sur la séparation par ordre de densité, ou par ordre de grosseur des morceaux des substances constituant la masse à trier. Dans chaque opération métallurgique, l'appareil trieur diffère. Nous décrirons donc chaque modèle dans chaque cas particulier, mais généralement on ne trie pas avant d'avoir réduit la matière en petits fragments; c'est ce que font les *appareils broyeurs* et les *concasseurs*.

On se sert d'appareils spéciaux pour le cassage :

1° Les *bocards*, sortes de marteaux-pilons verticaux; le premier fut établi dans l'Erzgebirge, par Sigismond de Maltiz, en 1507; ils réduisent souvent en poudre trop fine.

2° Les *cylindres horizontaux* tournant en sens inverse, munis de cannelures et tels que l'intervalle des deux premiers cylindres est plus grand que celui des deux suivants (fig. 31).

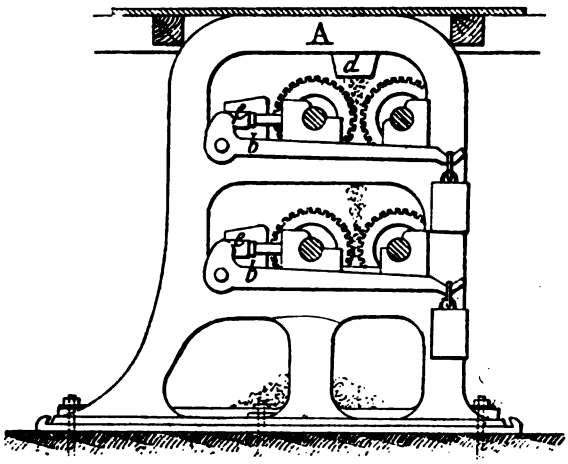



Fig. 31. — Broyeur à 4 cylindres (d'après Ledebur).

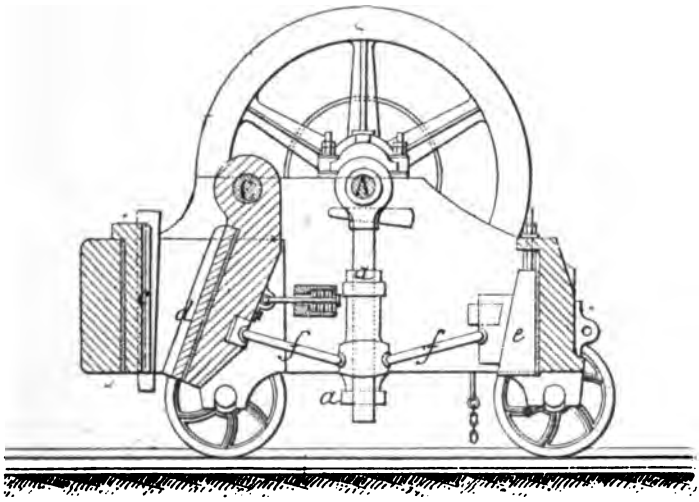



Fig. 32. — Broyeur Blake (d'après Ledebur).

3° Les *concasseurs* imaginés par Blake (Américain), consistant en une joue mobile frappant contre une joue fixe (fig. 32).

Les appareils destinés à travailler les métaux, et principalement le fer et l'acier, sont :

I. Les *marteaux*.

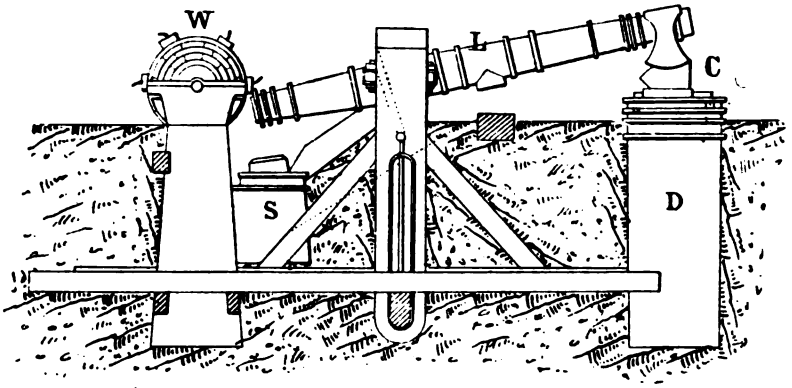



Fig. 33. — Marteau à queue ou Martinet (d'après Ledebur).

1° Marteau frontal;

2° Marteau à queue ou martinet (fig. 33) ;

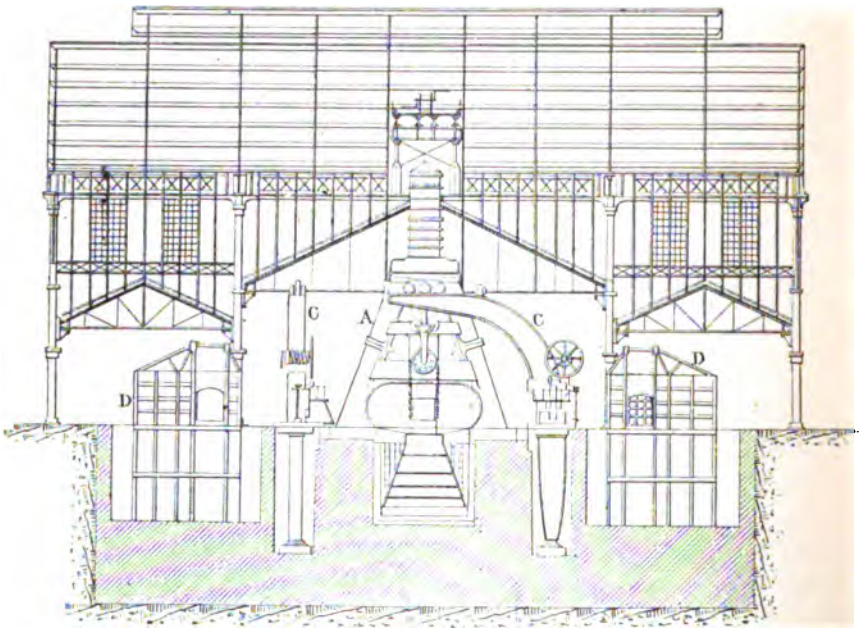



Fig 34. — Disposition du Marteau-pilon de 80 tonnes au Creusot (d'après Ledebur).

3° Marteau-pilon à simple et double effet (fig. 34).

Celui du Creusot pèse 80 tonnes.

La halle en fer a 17 mètres de haut.

Les jambages sont en fonte et creux, réunis par un chapeau en fonte boulonnée; il est à simple effet.

Le cylindre à vapeur a $1^{m},90$ de diamètre intérieur; le diamètre de la tige mesure $0^{m},36$; la surface libre du piston est de $2^{mq},734$; la levée maximum est de 5 mètres.

Les montants sont écartés de $7^{m},50$ au niveau du sol.

Les fondations reposent sur le rocher; elles ont 11 mètres de profondeur.

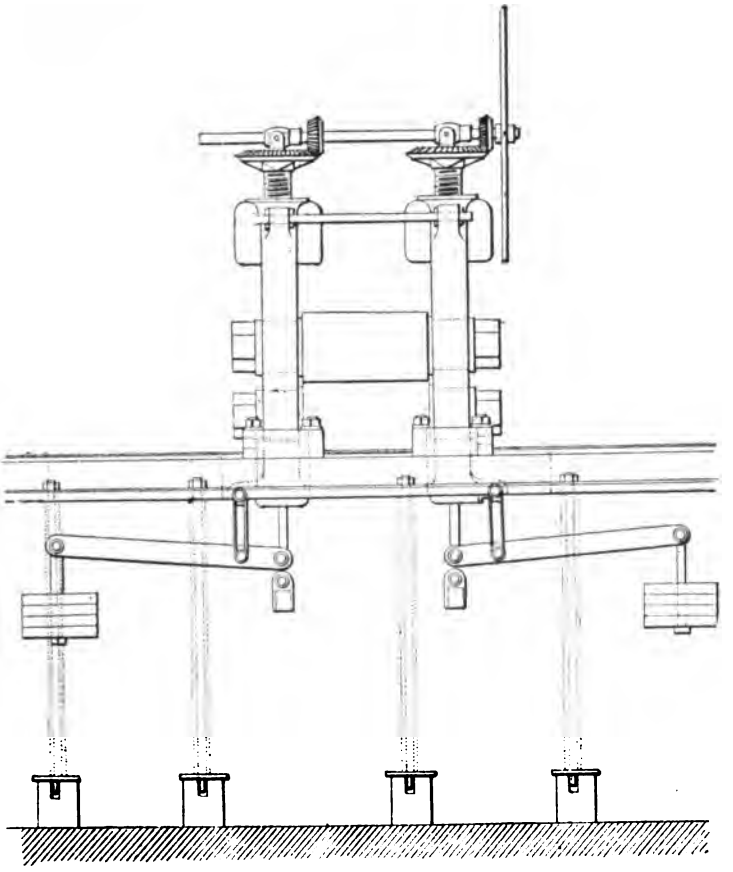


Fig 35. — Laminoir à tôles vu de face (d'après Ledebur).

En partant du fond, elles ont 4 mètres d'épaisseur en ciment, puis 1 mètre de bois de chêne au-dessus de quoi se trouve la chabotte qui pèse 622 tonnes et se compose de 11 pièces de fonte.

Le marteau est desservi par quatre grues, deux devant, deux derrière. Trois sont de 100 tonnes (poids à lever), une est de 160 tonnes.

L'appareil ne marche pas à la vapeur, mais à l'air comprimé.

II. Les *laminoirs*.

La règle est celle-ci : pour étirer vite et élargir peu, il faut (pour une pression et une vitesse angulaire constantes) que l'on emploie des cylindres d'aussi petit diamètre que possible.

Le laminoir à tôle représenté par les figures 35 et 36 possède des cylindres équilibrés.

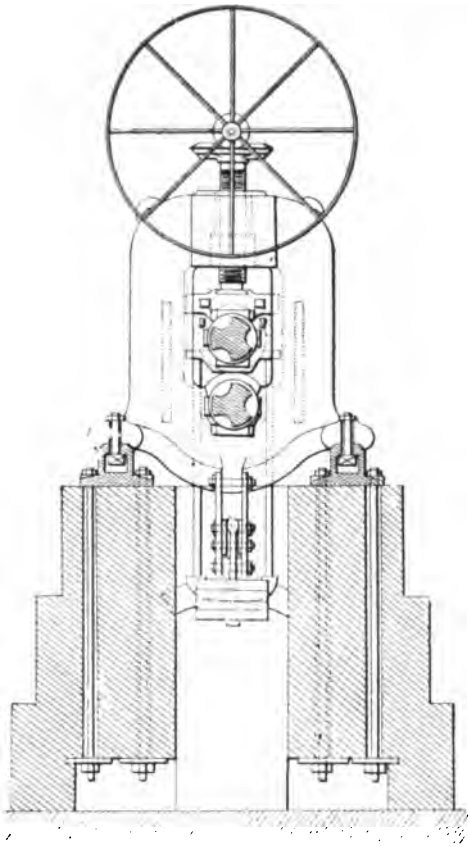


Fig. 36. — Laminoir à tôles vu debout (d'après Ledebur).

Je ne développerai pas ici les considérations théoriques sur les marteaux et laminoirs.

## Appareils servant d'agitateurs.

Les appareils destinés à agiter des liquides sont quelquefois simplement des

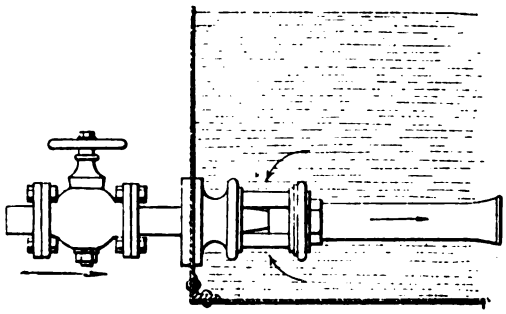


Fig. 37. — Barboteur à jet de vapeur (d'après Moride).

agitateurs à main dont le râble est d'un seul morceau ou bien formé de pièces

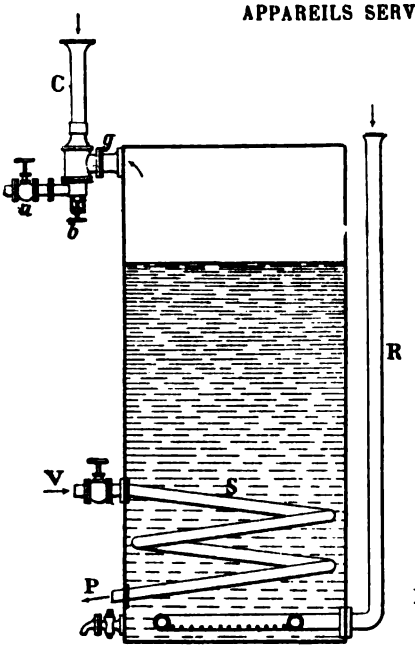



Fig. 38. — Appareil permettant l'aspiration de l'air pour le blanchiment de l'huile de palme. Système Kœrting frères (d'après Moride).

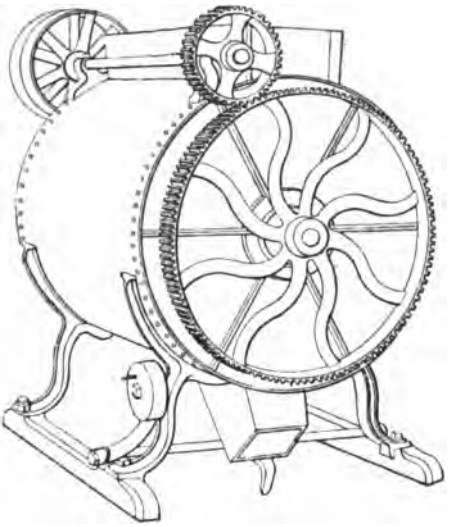


Fig. 39. — Cylindre mélangeur agitateur à vapeur Strunz employé en savonnerie (d'après Moride).

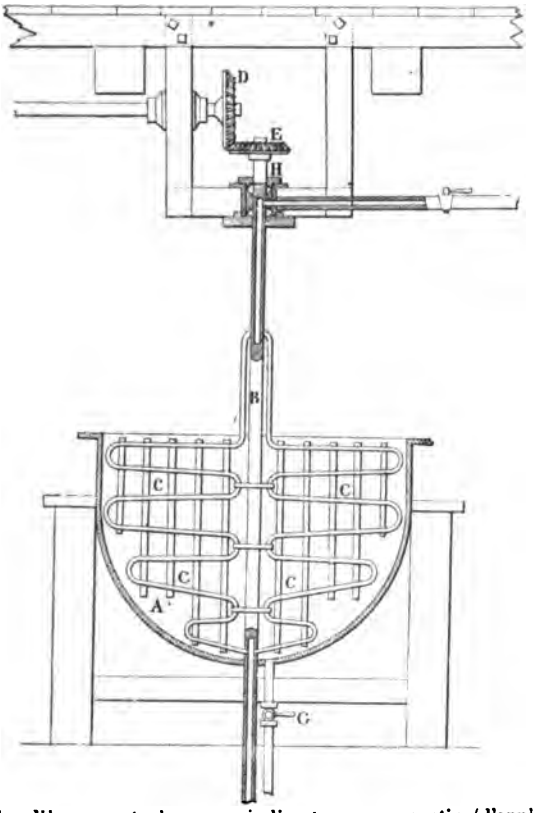



Fig. 40. — Chaudière ouverte à vapeur indirecte par serpentin (d'après Moride).

articulées de telle façon qu'il offre moins de résistance lorsqu'on l'enfonce dans la profondeur des liquides. Au lieu d'agitateurs à main, on peut provoquer des courants dans le liquide tout en l'échauffant, en y injectant de la vapeur (fig. 37); on peut encore faire le vide au-dessus du liquide afin de provoquer une rentrée d'air sous la forme de fines bulles qui traversent toute la masse (fig. 38).

On peut agiter en mettant la substance fluide ou semi-fluide dans des tonneaux animés de mouvements de rotation (fig. 39).

Enfin, on peut chauffer et agiter à la fois en se servant d'un tube creux contourné en spirale comme agitateur si ce tube est traversé par de la vapeur d'eau qui maintient la masse du liquide à une température élevée (fig. 40).

## Introduction des gaz.

On peut introduire les vapeurs ou les gaz par un simple tube muni d'un robinet et mis en communication avec un manomètre qui indique a pression de ce gaz.

On préfère quelquefois (fig. 41) faire arriver ce gaz ou cette vapeur

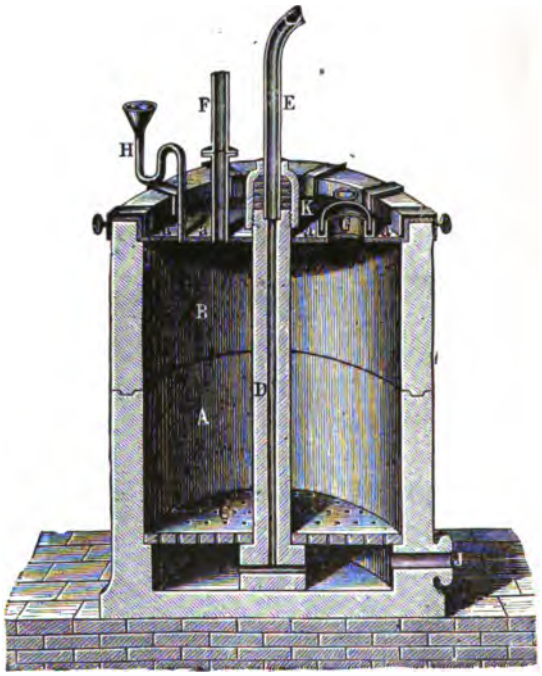



Fig. 41. — Introduction de la vapeur d'eau dans un vase à chlore en pierre (cliché Lunge).

sous un double fond afin de mieux pénétrer la masse qui doit subir son action.

On peut aussi diriger le gaz dans un système de tubes formant une sorte de

peigne afin qu'il arrive par une série d'ouvertures à la fois (fig. 42).

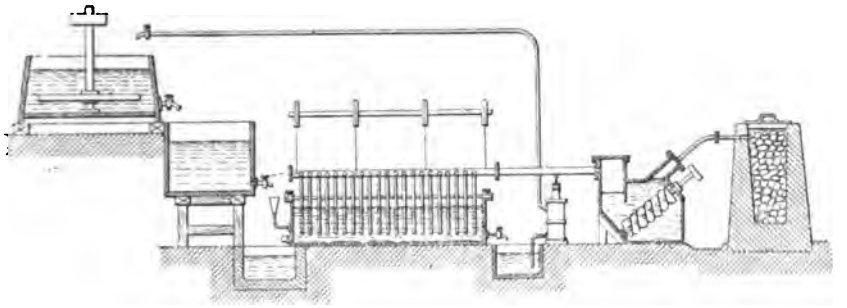


Fig. 42. — Introduction du gaz carbonique (d'après Knab).

Enfin, on l'envoie quelquefois au moyen d'une large tubulure au milieu d'un

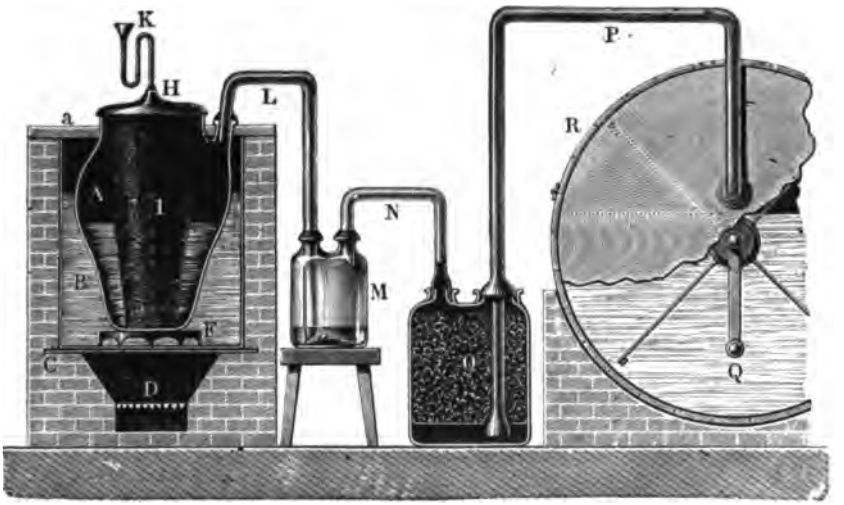



Fig. 43. — Introduction du chlore dans un tonneau contenant un lait de chaux (cliché Lunge).

tonneau animé d'un mouvement de rotation et contenant un liquide (fig. 43).

## Appareils de découpage.

Les appareils de découpage sont ou bien des appareils très simples manœuvrés à la main, tels que le couteau et la bèche, ou encore le tirant, sorte de V (fig. 44, 45, 46) au fond duquel s'appuie le dos d'un couteau dont le tranchant pénètre dans la masse à découper lorsque l'on tire à l'aide de chaînes les deux branches du V. Le plus souvent les coupeuses sont des appareils automatiques tels que le morceau à sectionner glisse lentement sur une table de manière qu'une de ses extrémités vienne, à des intervalles réguliers, s'engager d'une même quantité sous un couperet dont la lame se déplace dans un plan vertical.

Nous aurons l'occasion, dans cet ouvrage, de décrire des instruments analo-

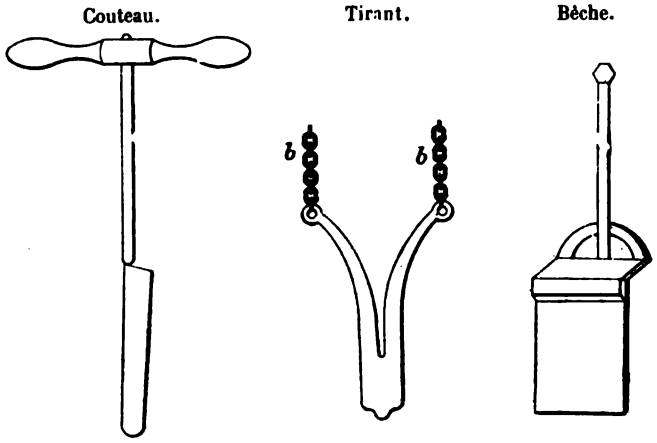



Fig. 44, 45 et 46.

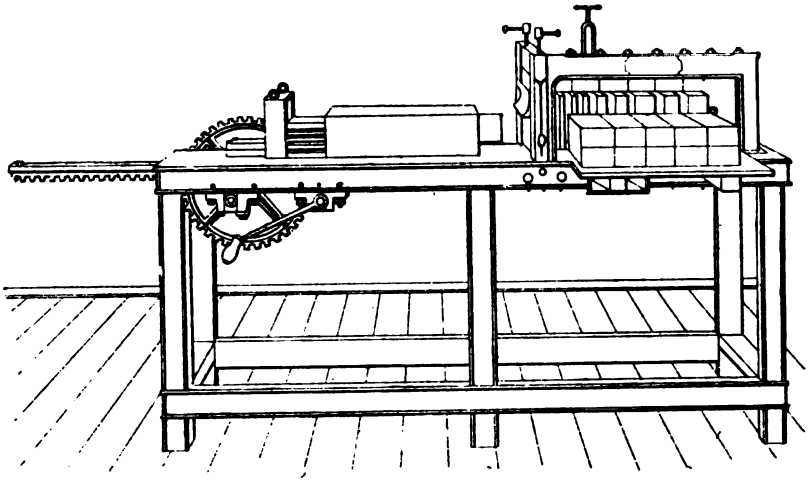


Fig. 47. — Coupeuse automatique Arnaud (d'après Moride).

gues plus compliqués. La coupeuse automatique Arnaud (fig. 47) est utilisée en savonnerie.

## Appareils de lavage et de lessivage.

Un premier appareil est celui employé, par exemple, à laver les betteraves en sucrerie. C'est le laveur Fricourt, dans lequel les betteraves sont poussées par un agitateur dont les ailettes sont disposées en hélice ; les betteraves sont amenées à traverser un bac parcouru par un courant d'eau (fig. 48).

Les barquieux utilisés en savonnerie sont des bacs à double fond sur le faux fond desquels on place les morceaux de soude brute à épuiser par l'eau. Ces barquieux communiquent entre eux par des tuyaux qui permettent aux liquides de circuler d'un bac à l'autre (fig. 49).

On peut égoutter un précipité de carbonate de chaux, par exemple, sur une

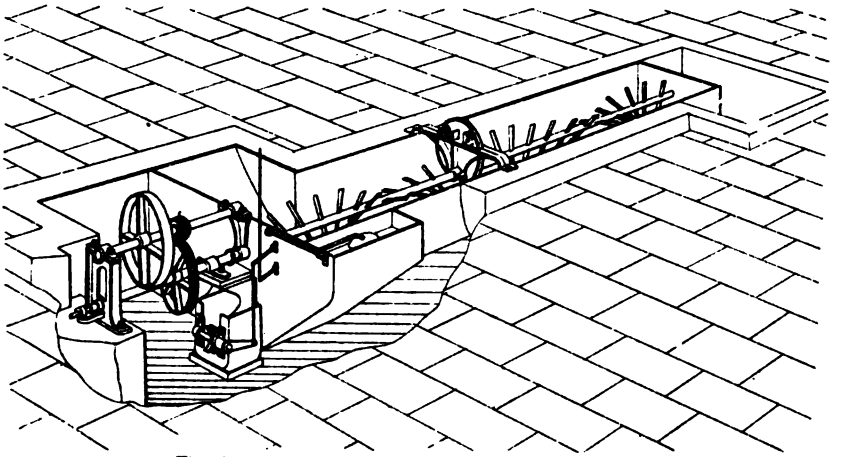


Fig. 48. — Laveur Fricourt (d'après Horsin-Déon).

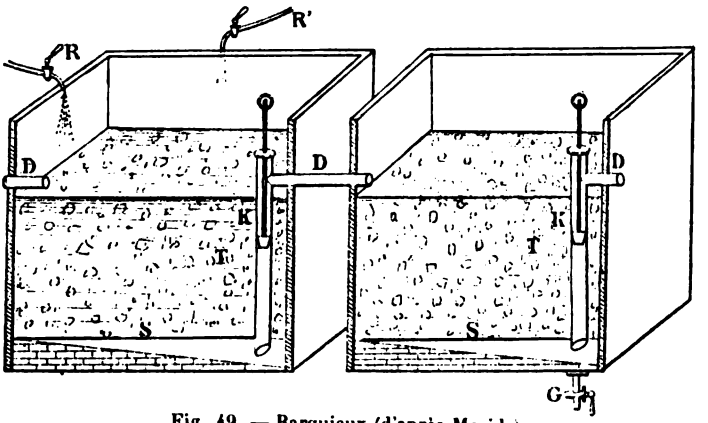



Fig. 49. — Barquieux (d'après Moride).

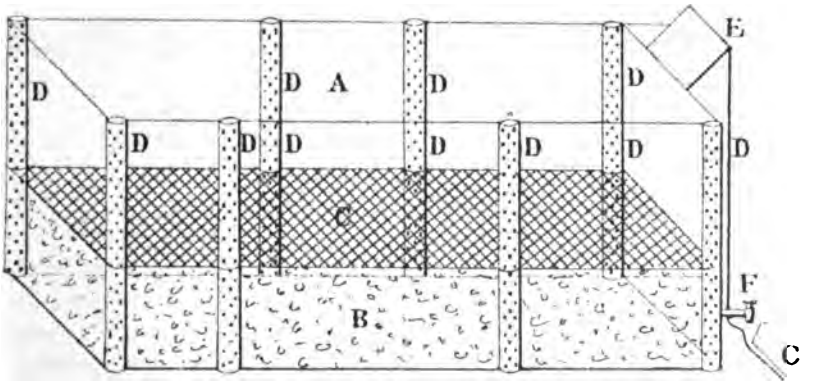



Fig. 50. — Bac pour l'égouttage du carbonate de chaux (d'après Moride).

claie qui retient le précipité et laisse passer le liquide; on a souvent besoin, si le précipité est très fin, de placer des toiles sur la claie (fig. 50).

L'appareil à lessivage méthodique de Desormes, employé dans l'industrie de la soude, est formé d'une série de bacs communicants traversés par un cou-

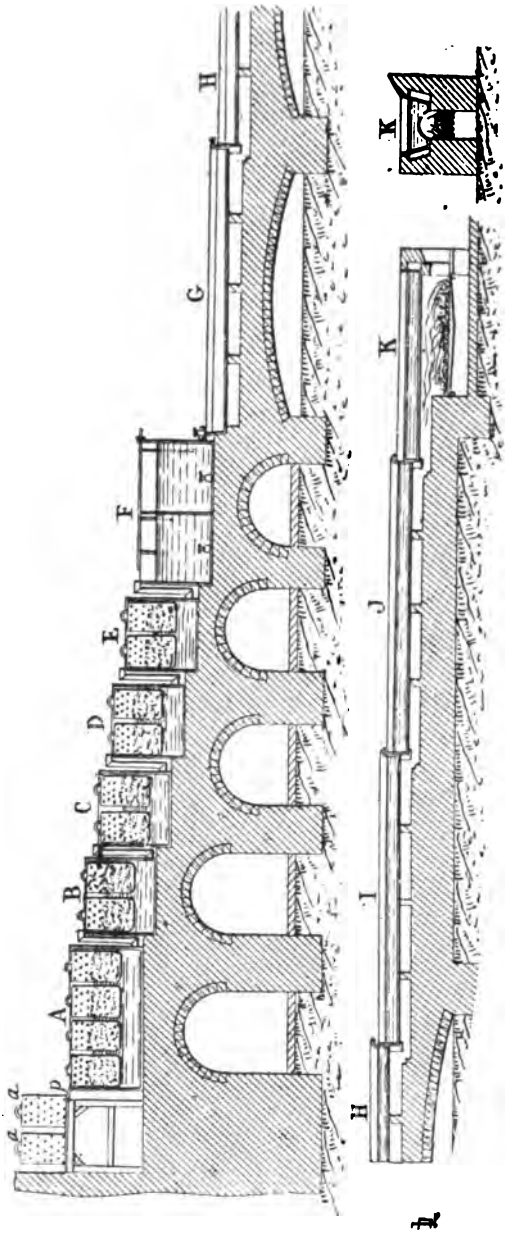



Fig. 51. — Appareil de Lucien Desormes pour le lessivage de la soude brute suivi de chaudières de concentration (cliché Lunge).

rant d'eau circulant dans le sens ABCDE... tandis que des paniers métalliques contenant le solide à épuiser sont amenés en sens contraire E, D, C, B, A, de sorte que la substance la plus épuisée rencontre la solution la moins chargée de produits solubles (fig. 51).

## APPAREILS D'ÉVAPORISATION ET DE CRISTALLISATION

La cristallisation par refroidissement peut être pratiquée dans des récipients de forme basse dans lequels on verse une solution saturée à chaud.

Tel est le cas des cristallisoirs pour le carbonate de soude (fig. 52).

Les appareils de cristallisation sont très différents les uns des autres selon les cas.

Un premier modèle est celui des grands réservoirs doublés de plomb de forme basse (leur hauteur est d'environ 60 centimètres) dans lesquels on concentre l'acide sulfurique venant des chambres de plomb (après avoir traversé la tour de Glover).

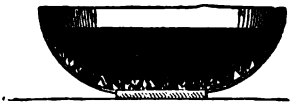


Fig. 52. — Cristallisoir pour le carbonate de soude commercial hydraté (cliché Lunge).

Ces réservoirs sont chauffés par le fond par les gaz d'un foyer. L'évaporation des dernières traces d'eau est faite dans une cornue de platine. L'eau s'échappe par le col de la cornue (fig. 53).

L'acide concentré est soutiré par un tube de platine plongeant dans l'intérieur du liquide de la cornue. Ce tube est ,dans sa partie extérieure, refroidi par de l'eau.

L'évaporateur Chenailler, destiné à concentrer les jus sucrés, est formé de lentilles creuses en métal traversées par de la vapeur d'eau. Ces lentilles, qui portent des godets, plongent dans un bac contenant le jus sucré. Elles l'échauf-

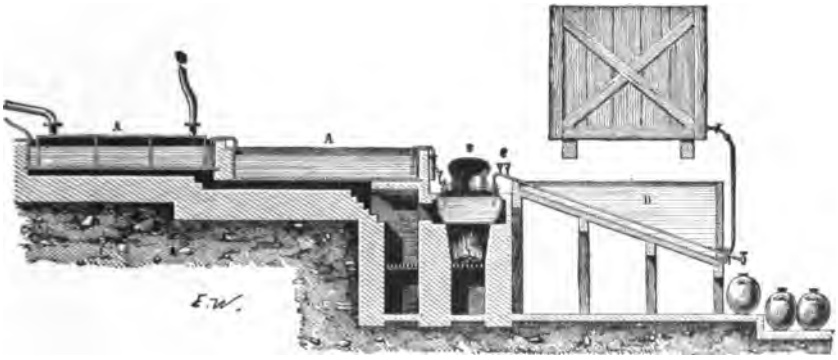


Fig. 53. — Appareil pour la concentration de l'acide sulfurique à 66° B$^{é}$ (cliché Lunge).

fent par leur surface chaude et l'agitent par les godets qu'elles portent. On comprend que l'évaporation se fasse bien ainsi (fig. 54).

L'appareil à triple effet utilisé partout en sucrerie est fondé sur un principe intéressant utilisé par Rillieux (fig. 55).

Imaginons trois chaudières successives fermées dans lesquelles la température soit décroissante d'une chaudière à la suivante. La pression de la vapeur sera elle-même décroissante. Si la troisième est mise en communication avec l'atmosphère, la température d ébullition de la solution aqueuse qu'elle renferme y sera de 100°. Dans la seconde, la température et la pression seront

plus élevées que dans la troisième et inférieures à ce qu'elles sont dans la première.

Il en résultera que si la vapeur sortant de la première à 120°, je suppose,

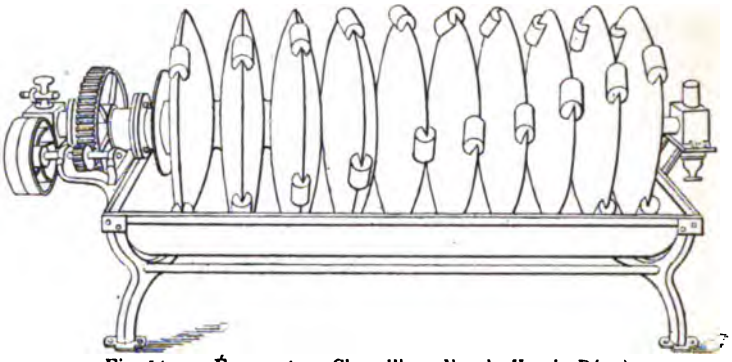


Fig. 54. — Évaporateur Chenailler (d'après Horsin-Déon).

circule autour de la seconde, elle amènera la masse du liquide renfermé dans

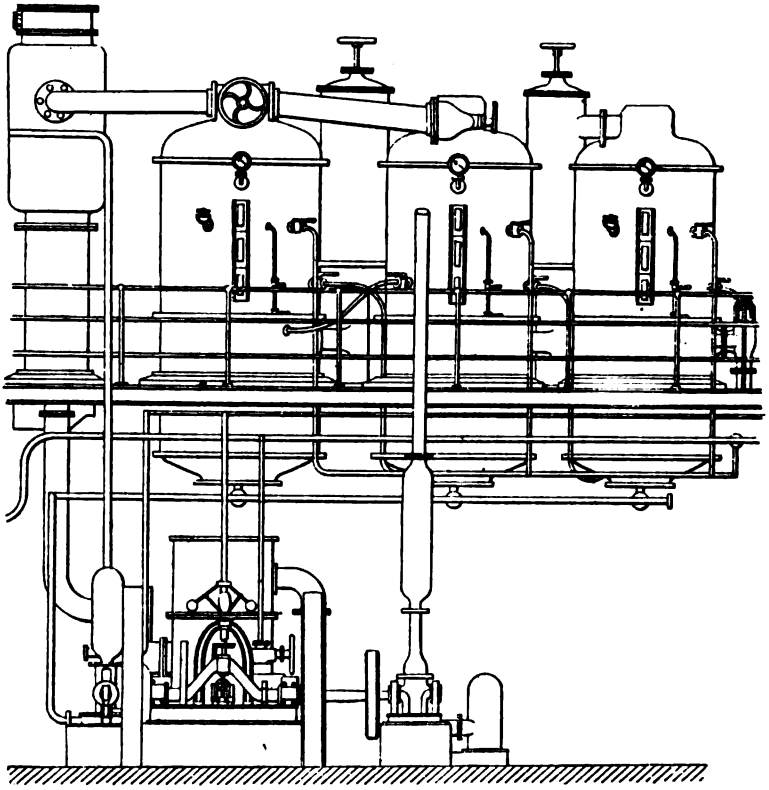


Fig. 55. — Appareil à triple effet vertical de Cail (d'après Horsin-Déon).

cette seconde à une température plus faible que 120° mais supérieure à 100°, sans qu'on fournisse à la seconde chaudière de la chaleur venant d'une autre source.

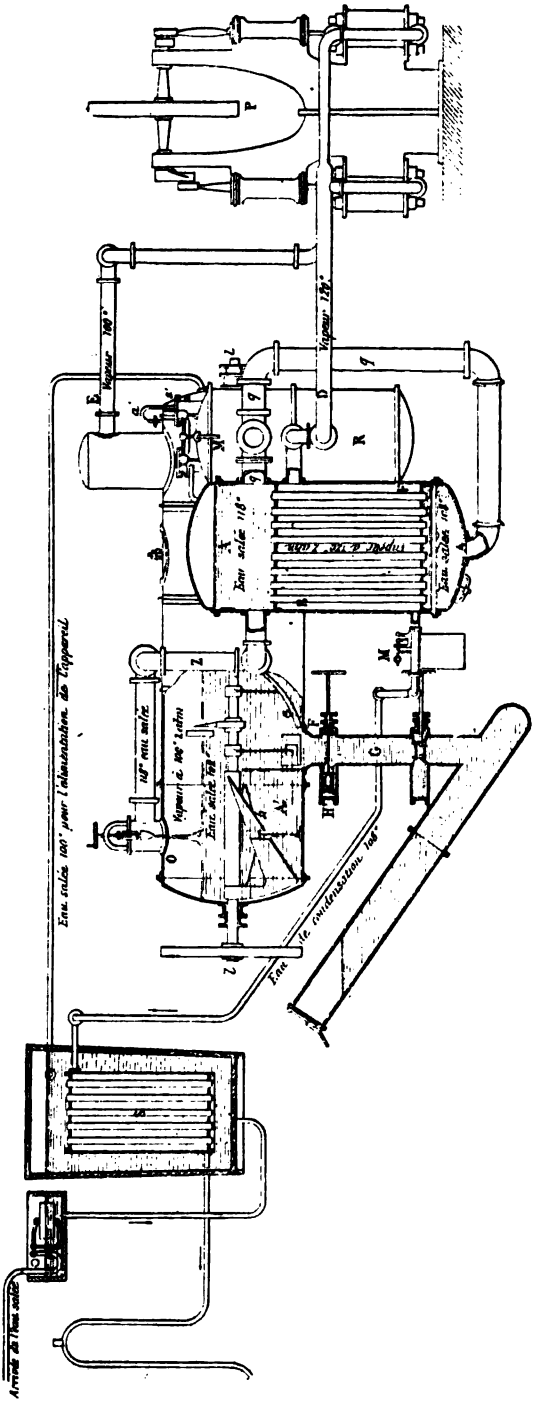



Fig. 55. — Appareil système Picard (d'après Lunge).

Si la vapeur s'échappant de la seconde chaudière est, par exemple, de 108°, on pourra l'employer à échauffer à 100° le liquide de la troisième.

De sorte qu'en chauffant seulement la première chaudière, on pourra provoquer l'évaporation dans les suivantes.

Enfin, si, au lieu de mettre la troisième chaudière en communication avec l'atmosphère, on y fait un vide partiel, on pourra obtenir les mêmes effets de chute de température et de pression lorsque la première chaudière sera seulement à 100°.

### Système Picard.

Le système Picard, qui date de 1875, est fondé sur un principe découvert par Pelletan avant 1840, suivant Peclet, et qui repose sur ce fait que si l'on comprime la vapeur dégagée de la chaudière où bout la *solution* saline à 108°, la vapeur à 100° sous une atmosphère prend la température de 120° sous deux atmosphères et que cette vapeur, renvoyée à la chaudière où se trouve la solution, lui cède de la chaleur en se détendant, en sorte qu'avec une machine à compression hydraulique on peut se servir de la vapeur émise par l'ébullition du bain salé pour le chauffer et par suite pour concentrer la solution (fig. 56).

Cet appareil est surtout avantageux quand on dispose de chutes d'eau.

## APPAREILS DE DISTILLATION

*Dans les usines*, on emploie, pour purifier l'eau, par exemple, le *système de distillation* dans certains cas, en ayant soin de séparer la vapeur des con-

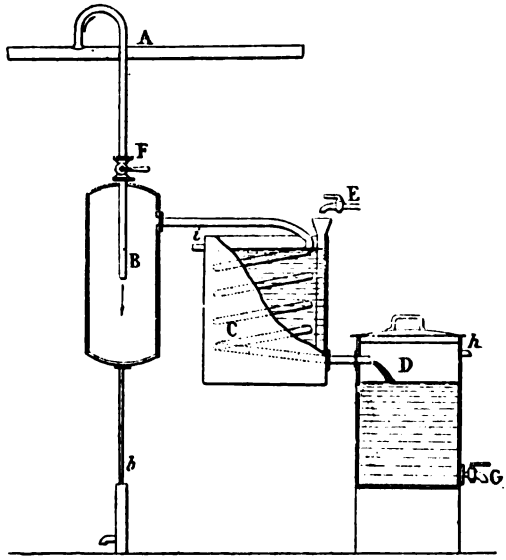



Fig. 57. — Appareil distillatoire des usines (d'après Delhôtel).

duites de l'eau entraînée et de ses impuretés provenant de la chaudière.

L'appareil est facile à comprendre. En *b* est un purgeur automatique. Les sucreries reprennent les eaux de condensation de leurs machines au moyen de

pompes et les retournent aux chaudières. Il y a économie à employer ainsi de l'eau déjà chaude (fig. 57).

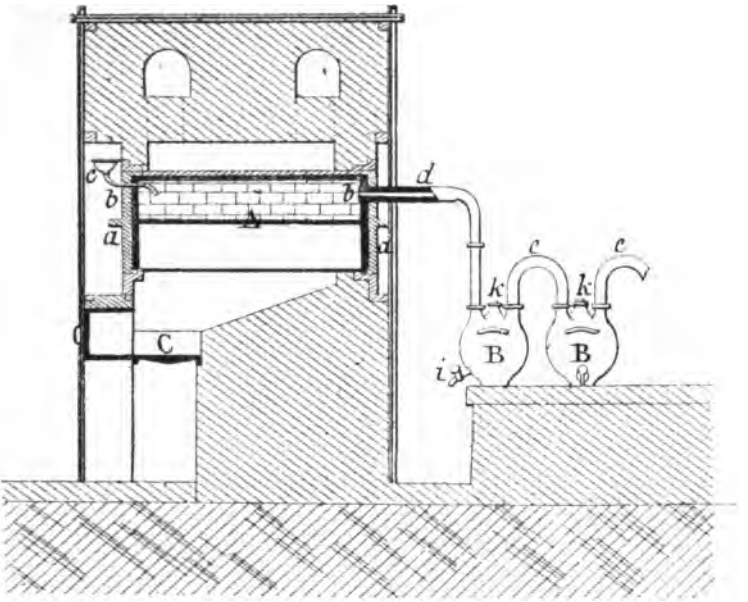



Fig 58. – Cylindre à acide nitrique (d'après Lunge).

Dans la marine, on distille l'eau de mer pour avoir de l'eau potable.

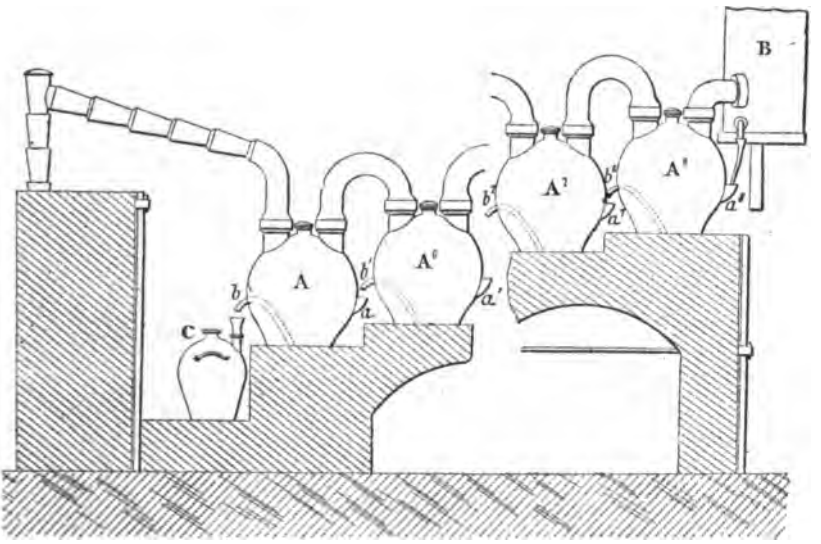



Fig. 59. — Condensation de l'acide nitrique.

Dans beaucoup d'industries de la chimie minérale (1), l'appareil où prend naissance le produit cherché est en même temps un appareil de distillation muni

(1) Nous parlerons en détail des appareils à distiller les produits organiques dans le tome II.

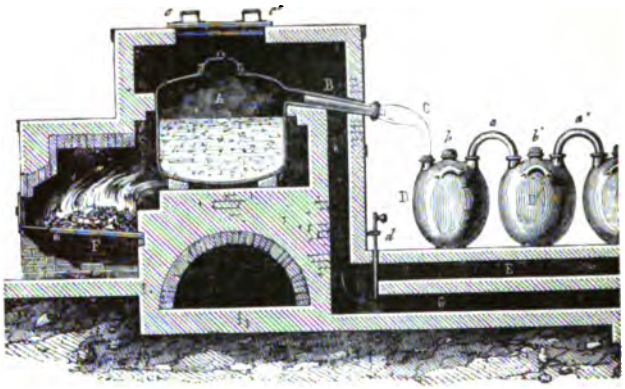


Fig. 60. — Marmite à acide nitrique (cliché Lunge).

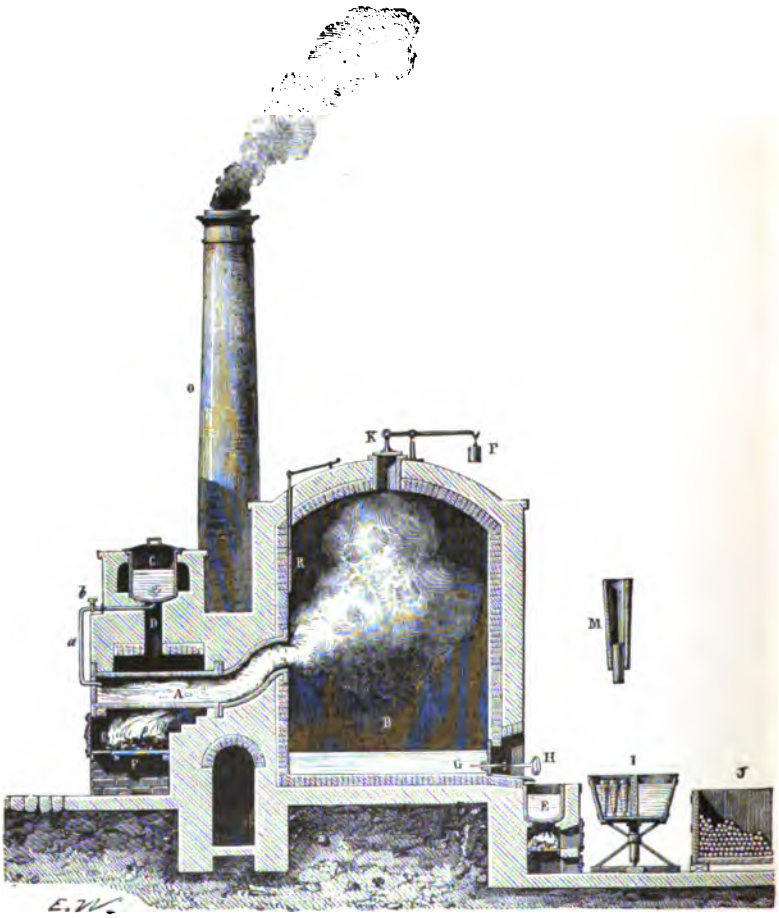


Fig. 61. — Appareil Michel pour le raffinage du soufre (cliché Lunge).

d'appareils de condensation. Tel est le cas des cylindres et marmites où l'on prépare l'acide nitrique (fig. 58). Les vapeurs de cet acide traversent une série de bonbonnes dans un sens déterminé, pendant que le liquide provenant de la condensation chemine en sens inverse (fig. 59). Souvent ces récipients sont chauffés légèrement par les chaleurs perdues des fours (fig. 60). A la fin de la série des bonbonnes se trouve une tour de condensation formée d'un cylindre en terre contenant des morceaux de substance poreuse, du coke par exemple, recevant une fine pluie d'eau qui entraîne les vapeurs solubles et les renvoie dans les bonbonnes d'où elles sortent.

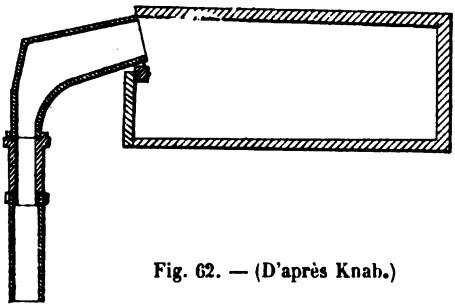


Fig. 62. — (D'après Knab.)

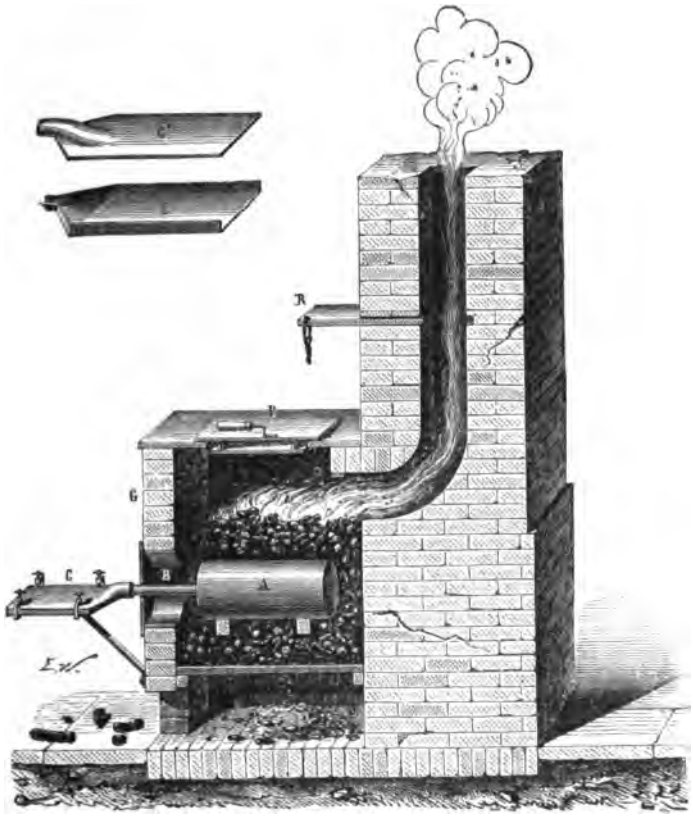


Fig. 63. — Appareil à fabriquer le sodium avec son appareil de condensation (cliché Lunge)

On distille aussi dans des appareils spéciaux certains éléments volatils, tels que le soufre, afin de l'obtenir plus pur (appareil Michel, fig. 61); ou encore des métaux comme le zinc, le cadmium ou le sodium. La forme spéciale des appa-

reils de condensation sera justifiée lorsque la préparation et les propriétés de ces substances seront décrites (fig. 62 et 63).

## PRESSES

Les presses jouent un grand rôle dans l'industrie pour la séparation des corps entre eux, pour la séparation des solides et des liquides. Le principe sur lequel elles reposent a permis d'en fabriquer, donnant des efforts considérables sans avoir à fournir un travail excessif, aussi leur emploi est-il devenu universel.

Les plus anciennes sont les presses à « coins ». La substance à presser était mise entre deux plateaux, l'un fixe, l'autre mobile, et un coin enfoncé entre ce

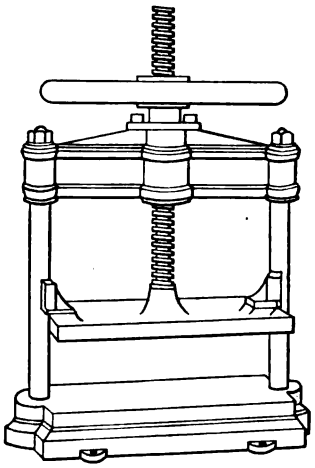


Fig. 64. — (D'après Parnicke.)

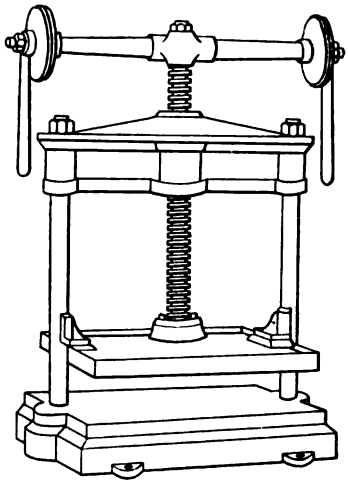


Fig. 65. — (D'après Parnicke.)

plateau mobile et le bâti de l'appareil permettait d'obtenir le résultat désiré. Le tourteau diminuait peu à peu de volume et le liquide se trouvait chassé au dehors.

Si la compression cherchée n'était pas très élevée, on employait des presses dont les deux plateaux étaient mobiles et pouvaient se rapprocher l'un de l'autre.

On s'est ensuite servi des presses à vis qui offrent les grands avantages d'être d'un maniement facile, de pouvoir être installées partout, d'être bon marché, et de donner un travail utile très élevé.

Les systèmes à vis se divisent en deux catégories : ou bien on conduit la vis. par son extrémité (fig. 64) ou on la conduit par une roue fixée au bâti. Ces roues peuvent être mises en mouvement directement à la main, ou par un système renforçateur.

La figure 66 est un exemple de ce second cas. Si la pression voulue doit être considérable, on engrène la roue motrice sur une vis sans fin, mue par un. levier que l'on tourne jusqu'à ce que l'on ait atteint la pression voulue.

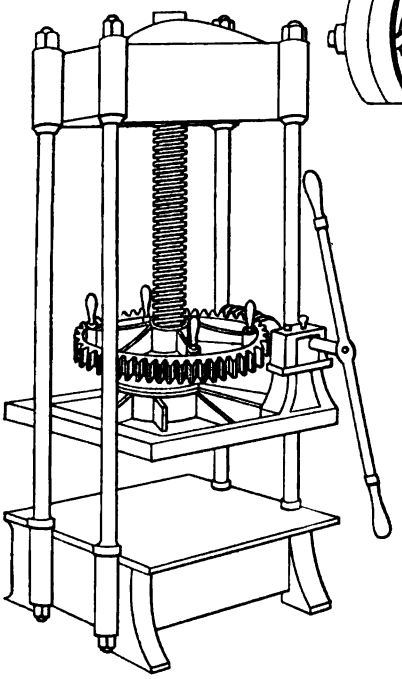


Fig. 66. — (D'après Parnicke.)

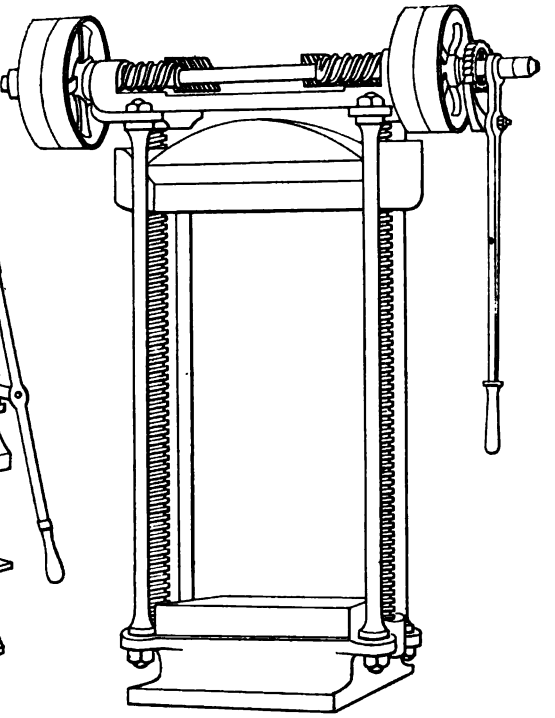


Fig. 67. — (D'après Parnicke.)

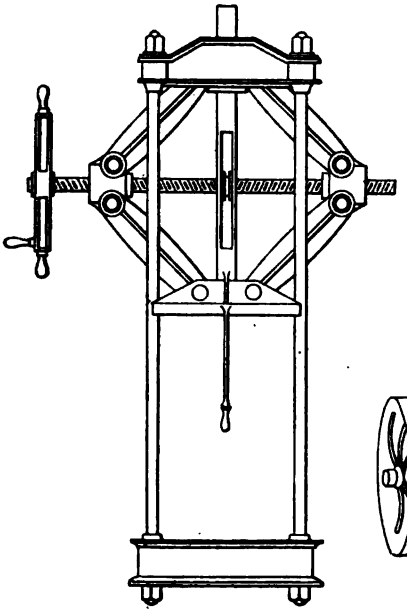


Fig. 68. — (D'après Parnicke.)

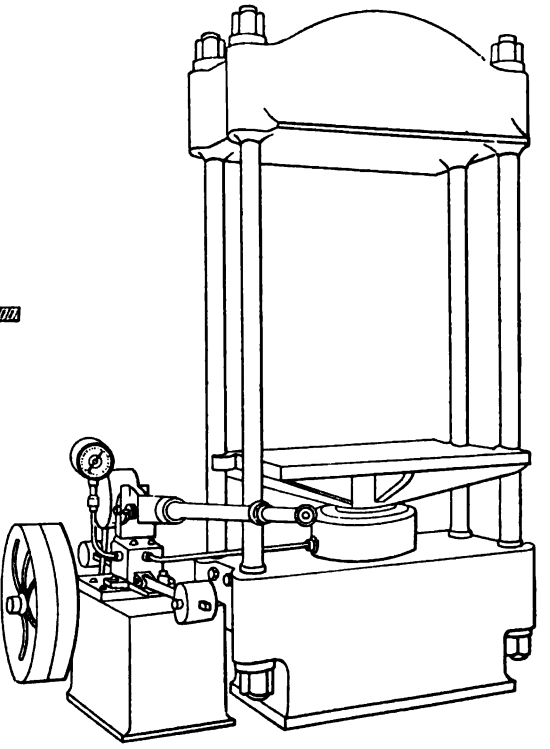


Fig. 69. — (D'après Parnicke.)

La figure 67 représente une presse à double vis pour les installations industrielles. La montée et la descente du plateau supérieur mobile sont obtenues par deux vis sans fin placées à la partie supérieure de l'appareil. Un levier à arrêt placé sur le côté permet de les manœuvrer.

Une autre presse également très employée est celle de la figure 68, à leviers articulés. La pression est exercée latéralement et transmise, par l'intermédiaire d'une vis à pas contraires, au plateau mobile. La pression exercée sur les plateaux est plus régulière et est fonction de la grandeur des quatre leviers.

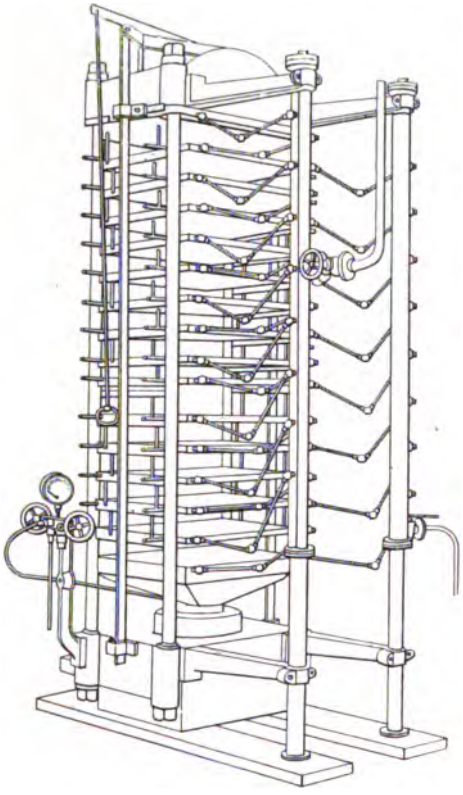


Fig. 70. — (D'après Parnicke.)

Mais aucune des presses précédentes n'est aussi employée dans les installations chimiques, que la presse hydraulique, qui donne facilement une pression considérable avec une dépense de force minime.

La figure 69 en représente une. Elle se compose de deux parties principales : la presse proprement dite et la pompe hydraulique. Un tube métallique relie ces deux parties et transmet au liquide placé sous le grand plateau (eau ou glycérine ou mélange des deux) la pression fournie par le petit. La force des presses hydrauliques varie avec chacune d'elles et dépend de leur construction.

Dans ce système, c'est le plateau inférieur qui est mobile. Ces presses sont très employées dans les fabriques d'huiles. On intercale plusieurs plateaux entre le plateau principal inférieur mobile et le supérieur fixe. Les rigoles communes à tous permettent l'écoulement de l'huile.

Lorsque l'on veut augmenter les rendements donnés par une presse hydraulique, on opère à chaud, en chauffant chacun des plateaux, qui est creux, par un courant de vapeur (fig. 70). Des tubes articulés amènent la vapeur et servent au retour de l'eau condensée.

Un autre modèle consiste en une presse hydraulique de laboratoire. La presse est vissée sur un support. Le corps à presser est mis dans un sac sur le piston formant plateau. Le plateau supérieur est ensuite abaissé et pressé sur le premier au moyen de la roue supérieure autant que la force d'un homme le permet. Ensuite, on tourne le volant inférieur qui comprime le liquide et soulève le plateau inférieur. Un manomètre indique la pression obtenue, qui peut atteindre 300 à 350 atmosphères.

## Filtre à vide.

Lorsque l'on a à séparer un corps solide mélangé à un liquide, le tout formant une masse pâteuse, il peut se faire que les différents produits dont est composée cette masse attaquent les presses ou les toiles des filtres-presses. On a alors recours dans ce cas aux appareils à filtration dans le vide.

Ces appareils se composent de deux parties : la partie supérieure et la partie inférieure, toutes deux parfaitement reliées par un système à vis.

La partie supérieure *a* (fig. 71) est munie d'un rebord très élevé, destiné à maintenir la masse à filtrer; elle repose sur une plaque *b* percée de trous et recouverte de toile, feutre, amiante, etc.

La partie inférieure *c*, qui est celle où l'on fait le vide, peut être carrée ou ronde vue en coupe verticale, selon que l'appareil est fixe ou mobile. Un tube *d*, protégé par une sorte de petit toit et placé le plus près possible de la plaque *b*, est relié à la trompe à vide.

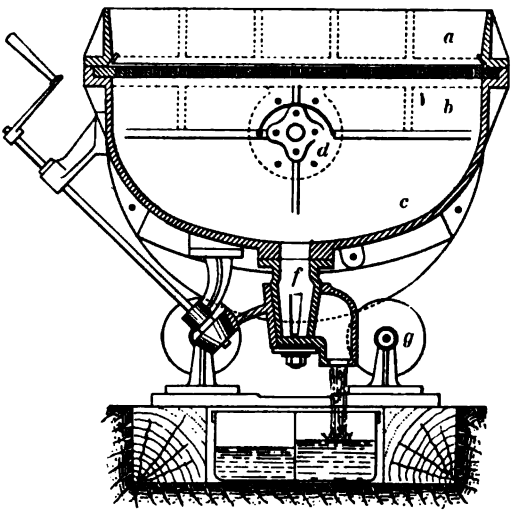



Fig. 71. — (D'après Parnicke.)

Aussitôt que le vide est fait dans l'espace *c*, la pression atmosphérique s'exerçant sur la surface du mélange à filtrer oblige la partie liquide de ce dernier à passer à travers la plaque *b*. Le liquide filtré s'écoule par un tube pouvant être fermé par un robinet *f*.

Lorsque l'on veut se servir de l'appareil mobile, il est disposé de façon à reposer sur des roues mobiles *g*. Ce dispositif offre le grand avantage de pouvoir être basculé très aisément pour pouvoir vider la partie supérieure qui peut être déversée ainsi directement dans des wagons ou autres véhicules.

Les tourteaux sont aussi secs qu'avec un filtre-presse.

Quand on a affaire à des liquides acides, on peut, soit doubler l'appareil avec du plomb, soit employer un appareil en terre.

L'appareil construit par E. March Söhne à Charlottenburg est tout d'une pièce et non mobile. La plaque percée est introduite par le haut et recouverte du tissu filtrant. Le tout est simple, pratique et bon marché.

Cette manière de filtrer est très commode. On peut laver les tourteaux sur le filtre (comme dans les turbines) et les faire sécher très facilement à l'air.

## APPAREILS D'EXTRACTION

L'extraction des bois colorés et des écorces, comme les écorces de chêne, de pin, le bois de quebracho, n'est autre chose qu'une séparation de corps solides d'avec un liquide.

Le procédé de diffusion a dans ce cas l'avantage de donner des rendements excellents et de permettre d'obtenir des solutions très concentrées de l'extrait en couplant plusieurs extracteurs ensemble. Le bois est chauffé par la vapeur sous plus ou moins de pression et le liquide est soutiré également par la vapeur. Si le corps considéré est altéré par la vapeur à haute température, comme cela se produit pour la plupart des matières colorantes, la pression nécessaire pourra être obtenue par de l'eau ou de l'air comprimé.

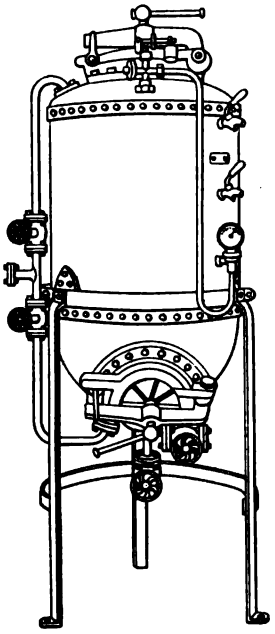


Fig. 72. — (D'après Parnicke.)

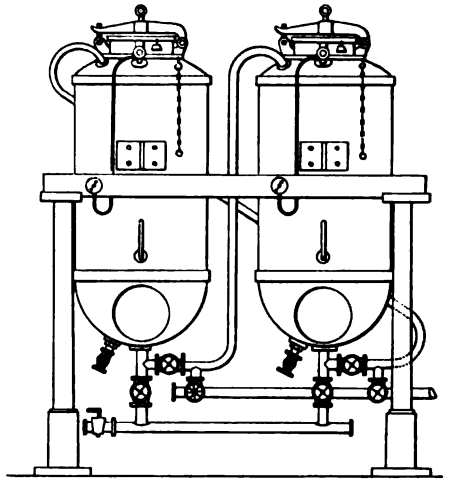


Fig. 73. — (D'après Parnicke )

L'extracteur construit par Volkmar Hänig et Cie, à Dresden (fig. 72) convient aussi bien pour l'obtention des solutions étendues ou concentrées; plusieurs peuvent être mis en batterie, et, si cela devient nécessaire, l'un d'eux peut être retranché du fonctionnement total sans pour cela empêcher la marche des autres.

Il peut être mobile ou fixe, et se compose d'un cylindre portant en haut une ouverture d'entrée, et en bas une de sortie des corps traités; cette dernière est inclinée pour permettre de vider plus facilement l'appareil. A la partie inférieure se trouvent aussi : une entrée pour l'eau, une sortie pour le liquide et une entrée de vapeur placée au-dessous du tamis qui se trouve dans le cylindre. Un branchement fixé sur le tuyau de vapeur permet d'amener cette dernière à la partie supérieure pour pouvoir chauffer l'eau si cela est nécessaire.

En outre, l'appareil est muni de manomètre, thermomètre, et de deux robinets latéraux permettant de se rendre compte du niveau du liquide et de la concentration de la solution.

La figure 73 montre l'installation en batterie. Le tout est monté de façon que les solutions s'enrichissent graduellement en passant d'un appareil dans l'autre sur des écorces plus ou moins neuves.

Pour éviter l'effet quelquefois nuisible de l'action directe de la vapeur sur les solutions, la maison Hänig a intercalé entre chaque cylindre un réchauf-

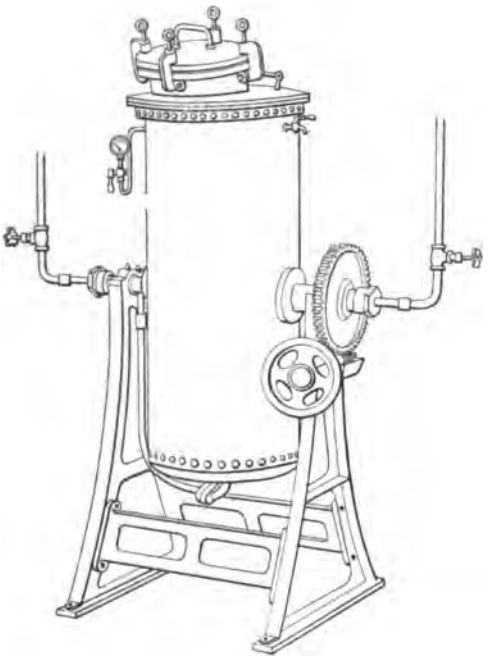


Fig. 74. — Extracteur mobile (d'après Parnicke).

feur de son invention. L'eau fraîche ou les solutions plus ou moins riches passant d'un appareil dans l'autre, circulent dans le réchauffeur et peuvent être ainsi amenées à la température voulue. L'eau qui se condense est mise dans le premier cylindre.

De cette façon, les matières colorantes ou tannantes ne sont pas altérées, tout danger d'explosion est écarté, la température peut être facilement réglée et les solutions ne sont pas étendues par l'eau provenant de la condensation de la vapeur.

La figure 74 montre l'extracteur mobile. La même ouverture sert pour le charger et le vider. Il est construit par Heine, Viersen. L'eau chaude est amenée par un tube traversant l'axe mobile et répandue uniformément par une pomme d'arrosoir sur le bois ; la solution traverse un tamis fixe à la partie inférieure du cylindre et ressort par un tube relié à un vase approprié.

Un autre appareil (fig. 75), ne servant qu'aux liquides volatils, est construit par Joseph Merz, à Brünn. On peut s'en servir pour extraire : les

graisses, huiles, résines, soufre, couleurs, matières tannantes, etc., en employant de la benzine, sulfure de carbone, alcool ou même de l'eau, à la plus haute température possible et sans pression.

Un récipient C est muni à sa partie inférieure d'un tube en spirale traversé par la vapeur. Il contient aussi un extracteur L recevant l'écorce par exemple,

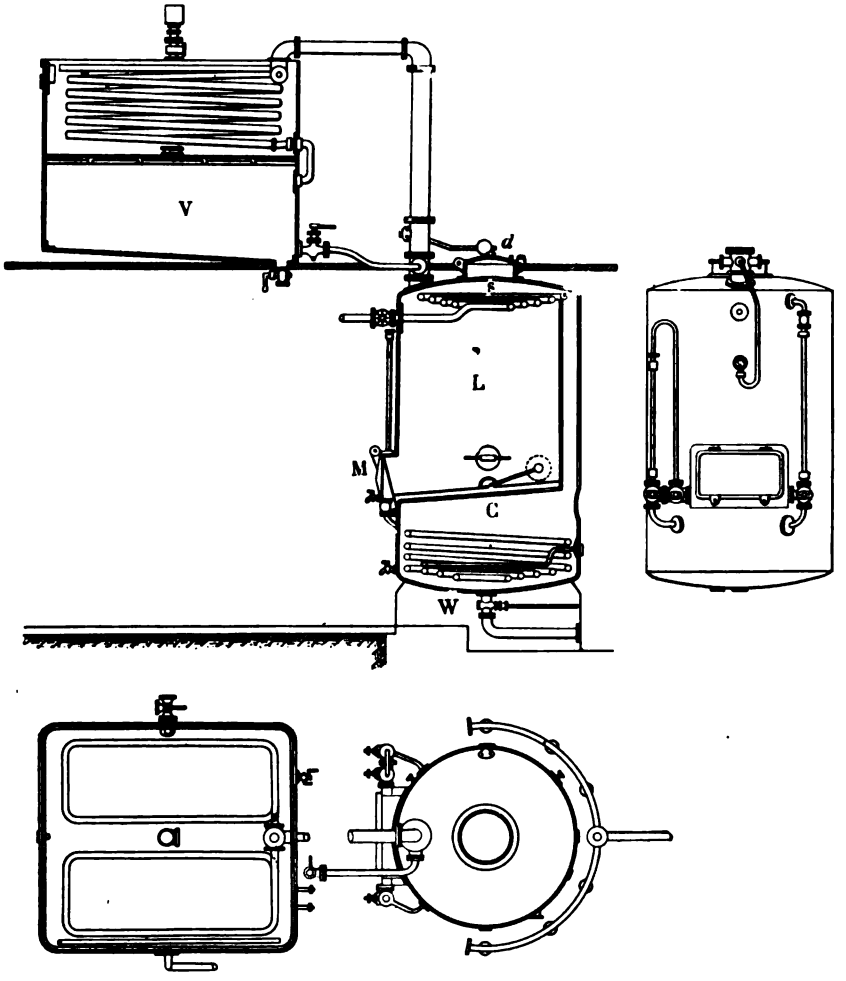



Fig. 75. — Appareil extracteur de F. Merz (d'après Parnicke).

que l'on y verse par le trou d'homme *d*. Le liquide extracteur venant de V, passe par un tube de gros diamètre et se répand dans L. La solution chargée de la substance à extraire est amenée en C par un siphon. Là elle se vaporise, échauffe les parois de L en s'élevant et atteint le réfrigérant en spirale S où elle se condense. Le liquide encore chaud retombe dans L, d'où il retourne en C aussitôt qu'il a atteint le sommet du siphon.

Une ouverture en M permet de suivre la marche de l'opération et de s'assurer si le produit est totalement épuisé. Les vapeurs qui ont échappé à la con-

densation en S arrivent dans le réfrigérant et se condensent en L. Rien ne s'échappe donc du dissolvant employé.

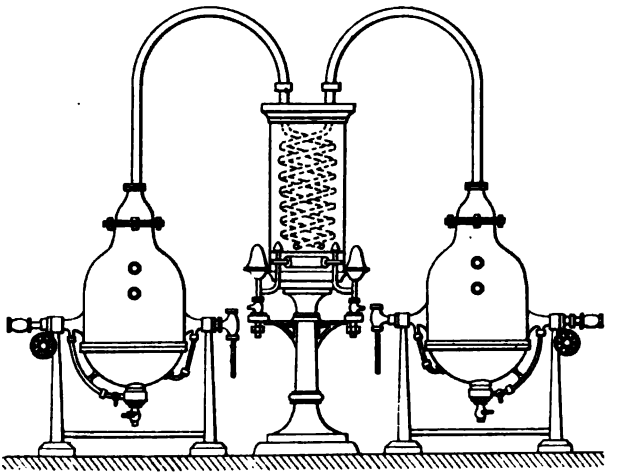


Fig. 76. — Extracteur de H. Bartell (d'après Parnicke).

L'extrait est soutiré par W; l'extracteur L est vidé par M. L'appareil peut également servir de système extracteur continu, il suffit pour cela de régler la

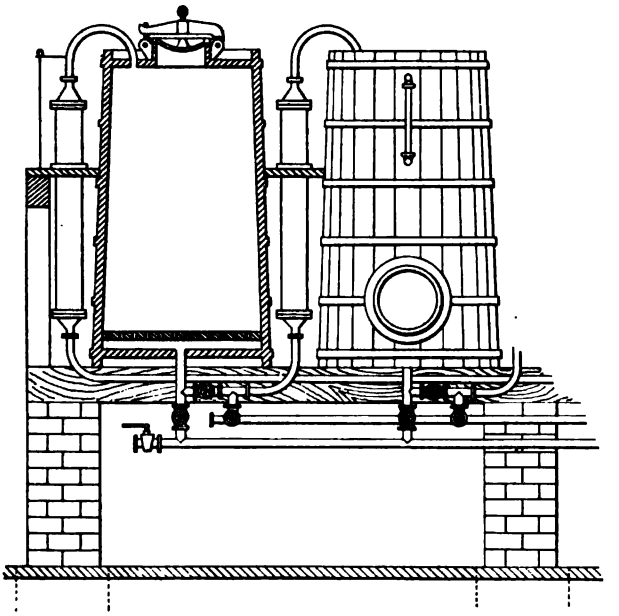


Fig. 77. — Appareil de Hänig (d'après Parnicke).

vapeur de façon que le niveau du dissolvant soit constant dans L.

Les qualités de cet extracteur sont, dit-on : épuisement complet du corps considéré, aucun danger d'inflammation ni d'explosion, dépense minima de

dissolvant, installation simple et économique, aucune odeur, prix peu élevé. Il occupe le moins de place possible.

La maison Karl Bartell, à Francfort-sur-Mein, construit un extracteur formé de deux appareils jumeaux (fig. 76). Il se compose de deux récipients pouvant être chauffés soit à l'extérieur par un double fond, soit directement à l'intérieur par de la vapeur. A l'intérieur se trouve un tamis destiné à supporter la substance traitée : fenouil, kümmel, etc.

Il sert plus spécialement à l'extraction des huiles éthérées volatiles. Après que l'appareil a été chargé de la substance solide et du liquide extracteur, on chauffe soit par l'intérieur, soit par le double fond. La vapeur du dissolvant traverse toute la couche du corps à traiter et, chargée de ce dernier, se rend dans le réfrigérant placé entre les deux appareils. On recueille le tout et on regarde si le dissolvant est plus ou moins chargé de l'huile éthérée; sinon, on le remet dans l'appareil jusqu'à ce qu'il ait atteint le degré voulu.

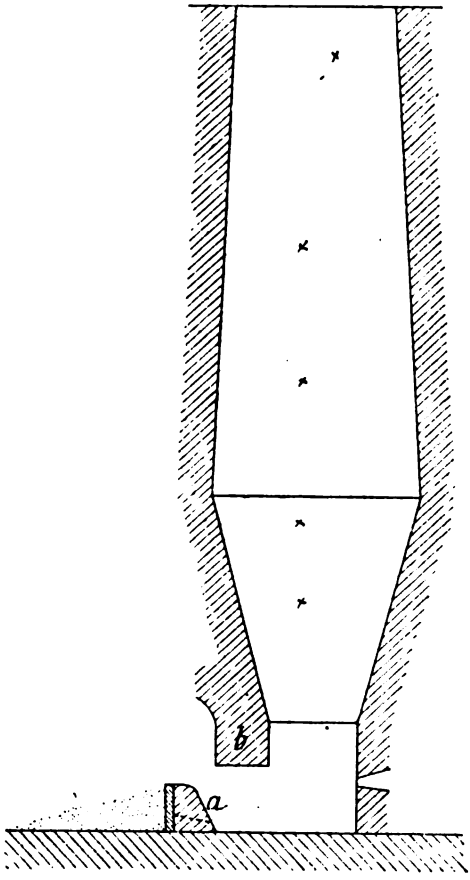


Fig. 78. — Four à cuve (d'après Ledebur).

Jusqu'à présent les appareils étaient construits en métal, le cuivre surtout; depuis le chauffage à la vapeur, on peut employer du bois, ce qui est beaucoup moins cher. La figure 77 représente une partie d'un appareil construit d'après cette idée par la maison Hänig, à Dresde, et qui fonctionne parfaitement en donnant d'excellents résultats.

## LES APPAREILS DE CHAUFFAGE

Avant de parler avec quelques détails des fours au point de vue des phénomènes thermiques qui s'y passent et au point de vue de leur valeur relative dans les différentes industries, je désire d'abord présenter quelques modèles de ces appareils utilisés dans l'industrie.

Dans ce chapitre, je parlerai des modèles classiques et je ferai passer sous les yeux du lecteur des appareils connus et décrits dans les ouvrages spéciaux, réservant les figures nouvelles et originales dessinées spécialement pour cet ouvrage pour les chapitres relatifs aux industries auxquelles elles se rapportent.

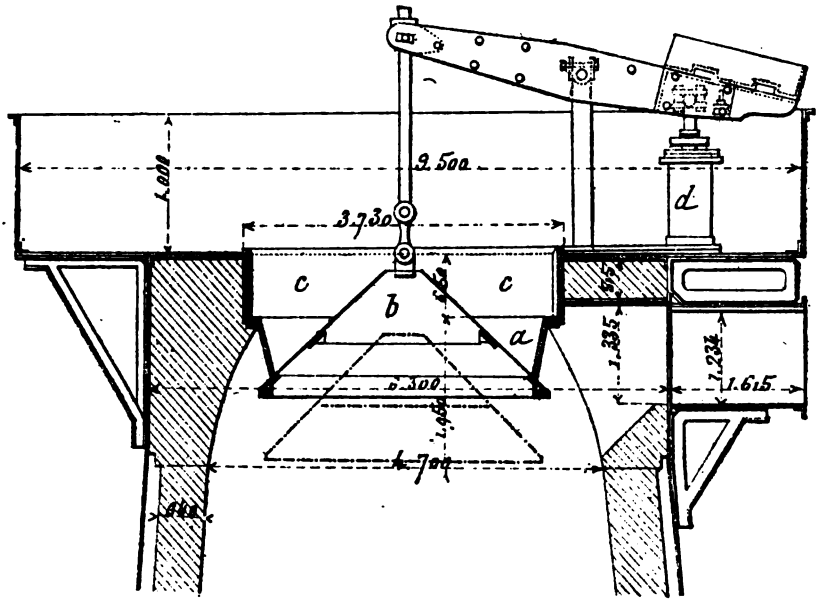



Fig. 79. — Détail de la partie supérieure du haut fourneau. Prise de gaz Parry (d'après Ledebur).

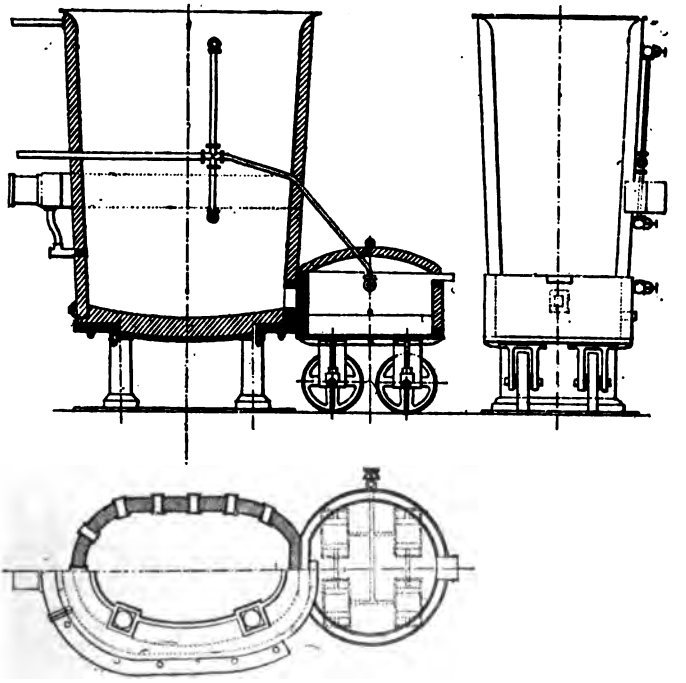


Fig. 80. — Water-jacket américain (d'après Knab).

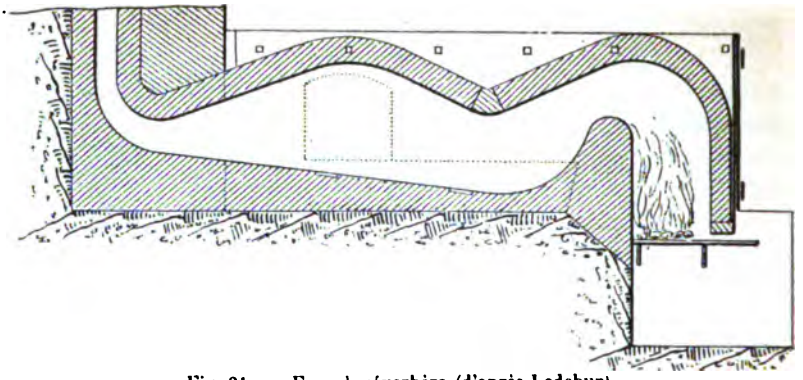


Fig. 81. — Four à réverbère (d'après Ledebur).

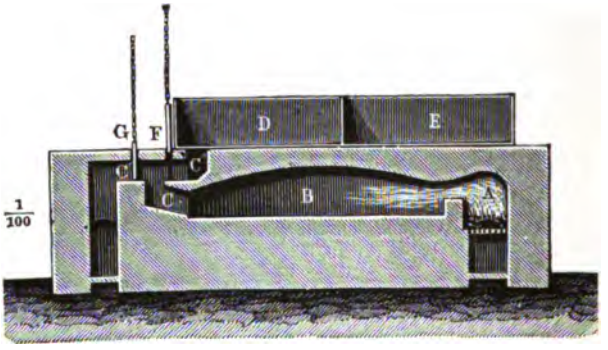



Fig. 82. — Four à sel de soude muni de bac pour évaporer les lessives (cliché Lunge).

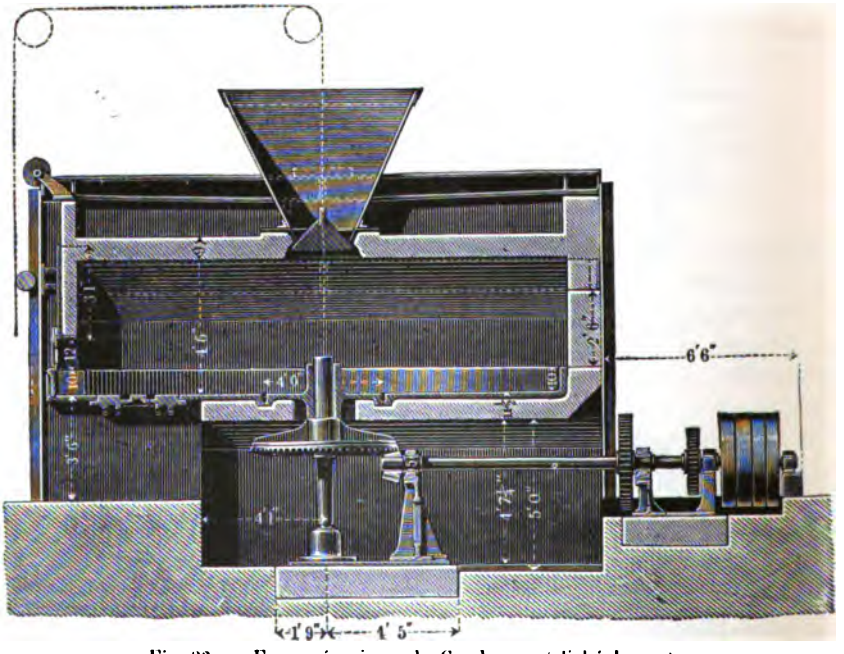



Fig. 83. — Four mécanique de Goodmann (cliché Lunge).

## PRINCIPAUX TYPES D'APPAREILS DE CHAUFFAGE INDUSTRIEL

C'est d'abord le haut fourneau, qui appartient à la catégorie des fours à cuve (fig. 78). La partie supérieure, le gueulard, peut être fermée par un cône mobile équilibré par un contrepoids, de manière que le poids d'une charge puisse l'abaisser et laisser tomber la charge dans le four, et qu'ensuite le cône puisse se relever sous l'influence du contrepoids et fermer le gueulard (fig. 79). Les gaz sortent alors par la tubulure latérale et échauffent des chambres renfermant des briques réfractaires avant de s'échapper par une cheminée. L'air injecté par la tuyère à la partie inférieure du four et au-dessus du creuset passe dans ces chambres ainsi échauffées avant de se rendre dans le four. Ici, le chauffage a donc lieu par la combustion du charbon dans l'air chaud injecté. C'est *le gaz à l'air* qui donne la chaleur; mais, comme le minerai et le fondant sont en contact avec le charbon, celui-ci intervient dans les réactions et dans la nature des produits obtenus.

Les chambres de briques qui sont alternativement traversées par les gaz chauds et par l'air froid de l'extérieur sont des *récupérateurs* de chaleur; nous les étudierons en détail.

Dans certains cas, le creuset est mobile sur roues et placé en avant du four; de plus, on peut refroidir par un courant d'eau la paroi du four à cuve. C'est ainsi qu'on a construit les *water-jackets* (fig. 80).

Un four à réverbère est une aire plane chauffée par les gaz provenant d'un foyer séparé de cette aire par une éminence qu'on appelle le *grand autel*. L'aire s'appelle la *sole* (fig. 81).

Quelquefois il y a un petit autel entre la sole et la cheminée.

Nous verrons que les fours à réverbère peuvent être munis de récupérateurs; mais quelquefois on utilise simplement les chaleurs perdues fournies par les gaz qui ont traversé la sole à l'évaporation de solutions salines ou

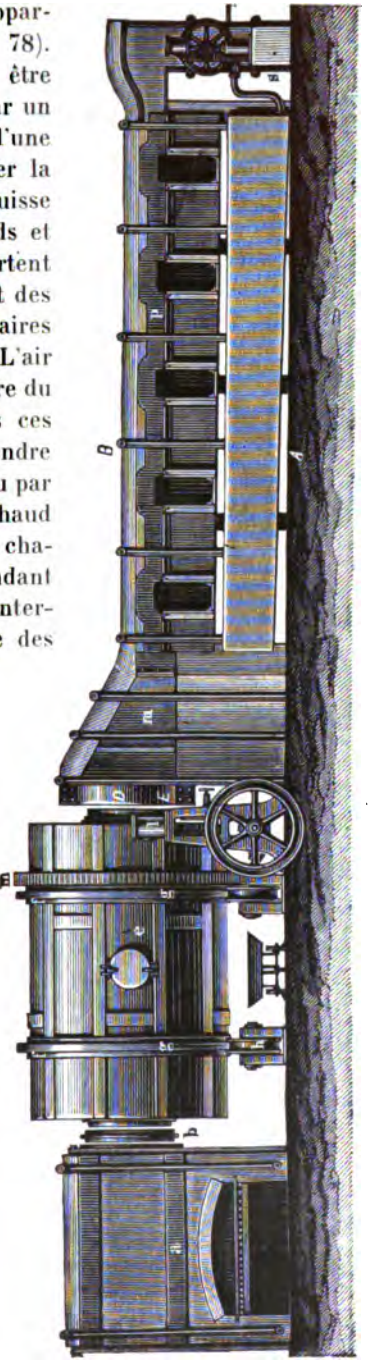


Fig 84. — Four tournant avec poêles d'évaporation (cliché Lunge).

à l'échauffement de l'eau destinée aux chaudières à vapeur (fig. 82).

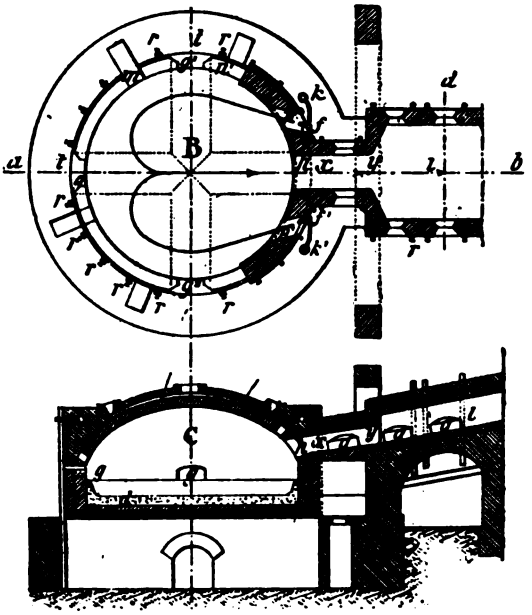



Fig. 85. — Four au naphte (d'après Knab).

Il est souvent utile de remuer la masse chauffée sur la sole du four à réver-

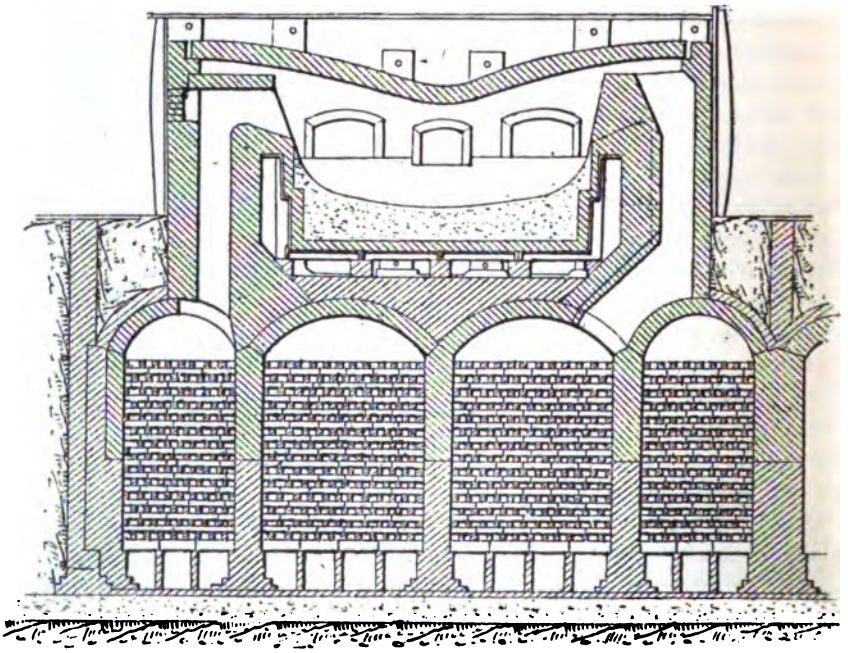


Fig. 86. — Four Siemens à chaleur régénérée (cliché Ledebur).

bère. On peut le faire à bras d'hommes à l'aide d'un ringard, sorte de longue

tige en fer, ou mieux en construisant des fours dont la sole tourne autour d'un axe vertical (fig. 83).

On a fait aussi des fours en forme de tonneaux tournant autour de leur grand axe placé horizontalement. La flamme entre par une extrémité de l'axe du tonneau et sort par l'autre. En s'échappant, elle traverse des bâtis de briques sur lesquels sont placés des bacs contenant des solutions à évaporer à la faveur de la chaleur apportée aux bâtis par la flamme du foyer (fig. 84).

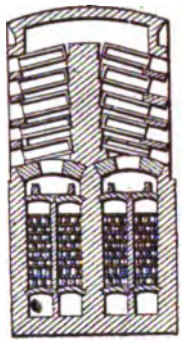


Fig. 87. — Four belge à zinc, système Siemens (d'après Knab).

Les fours à réverbère précédents sont chauffés par le gaz à l'air.

On peut aussi envoyer dans ces fours des carbures, du naphte par exemple, et de l'air dont le mélange prend feu et dégage beaucoup de chaleur (fig. 85). Dans ces cas, les issues du naphte et de l'air sont très voisines et placées de manière telle que la flamme décrive une courbe contournant les parois du four.

On peut encore utiliser la cheminée dans sa partie presque horizontale qu'on appelle le *rampant*, pour échauffer des produits de la fabrication qui devront subir ensuite la température élevée du four.

Le *four Siemens* à chaleur régénérée est le plus important des fours que nous ayons à considérer. C'est un four à réverbère chauffé par le gaz à l'air ou

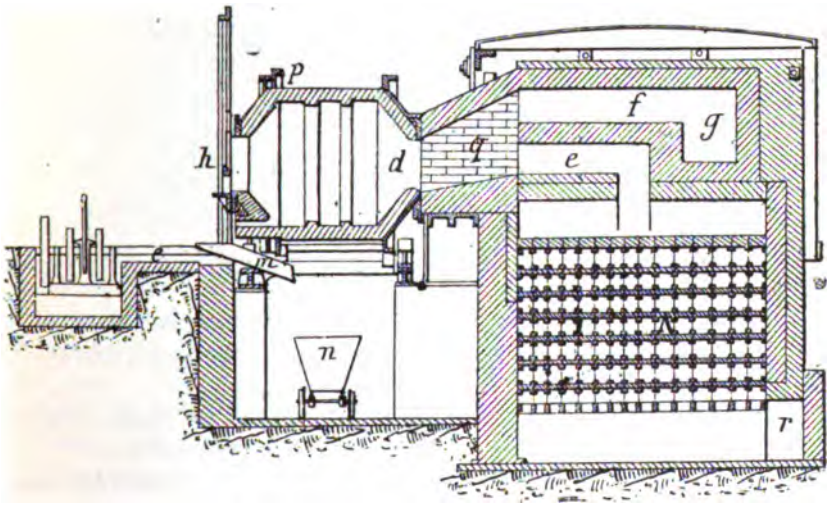



Fig. 88. — Four Siemens rotatif (d'après Ledebur).

par le *gaz mixte* qui est produit par l'introduction d'air et de vapeur d'eau à travers une masse de charbon incandescent (fig. 86).

Cette opération se fait dans un appareil spécial voisin du four Siemens et qu'on appelle un *gazogène*.

Le gaz mixte, formé surtout d oxyde de carbone et d'hydrogène, arrive dans le four en traversant des empilages de briques échauffées par les gaz chauds sortant du *laboratoire*.

On appelle *laboratoire* la partie du four comprenant la sole et les parties du four ayant vue sur la sole. Les gaz, au moment où ils entrent dans le laboratoire, rencontrent de l'air qui a également été échauffé en passant dans d'autres empilages de briques qui ont été parcourus par une partie des gaz se rendant à la cheminée.

Le mélange (air + CO + H) brûle en donnant une température élevée qui permet d'effectuer des opérations dans le laboratoire qu'on ne pouvait pas

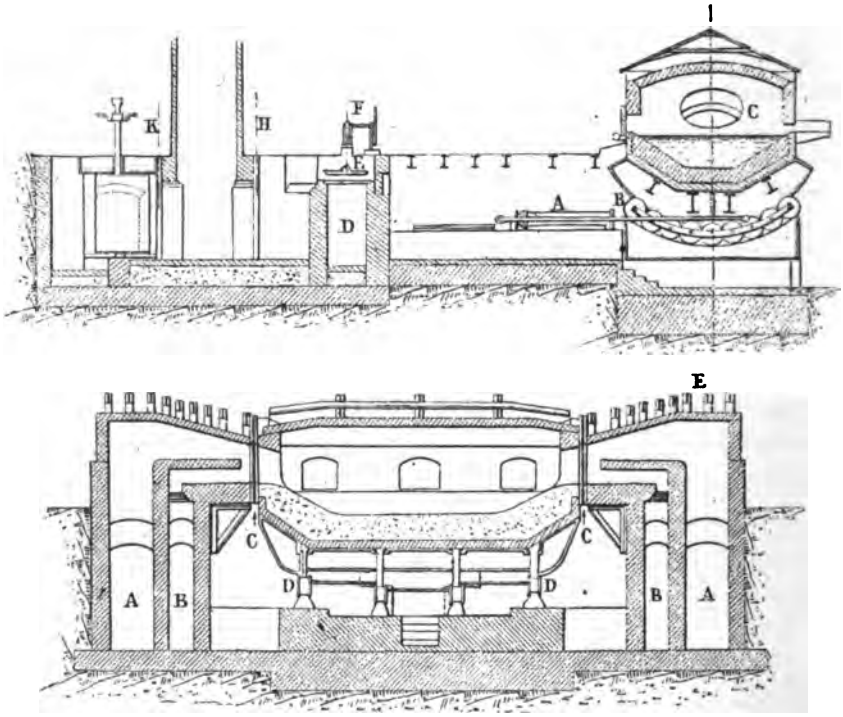



Fig. 89. — Four Martin oscillant de Campbell (d'après Ledebur).

faire avant de connaître ce four, caractérisé donc par ses régénérateurs de chaleur et la nature des gaz destinés à l'échauffer (gaz à l'eau ou gaz mixte).

On appelle *fumées* les gaz qui sortent du laboratoire.

Les gaz et les fumées passent donc *alternativement* par chaque extrémité du laboratoire. C'est l'*inversion* qui s'obtient au moyen de valves.

Le laboratoire peut avoir des formes diverses. Il peut contenir des cornues comme dans les fours à zinc (fig. 87) ou être rotatif si le brassage de la masse est nécessaire (fig. 88).

Le *four Martin* est une modification du four Siemens.

Le *four Martin oscillant* de Campbell a pour but d'agiter la masse de métal fondu contenue dans le laboratoire (fig. 89).

Les fours comprennent quatre chambres de chaleur quand les gaz et l'air sont simultanément chauffés, et deux seulement quand on ne chauffe que l'air.

La figure 90 montre le fonctionnement d'un four à quatre chambres. Deux

paires de chambres *aa'*, *bb'*, sont remplies de matériaux réfractaires. Elles communiquent par les canaux *cc'* et *dd'* qui se traversent au moyen d'un autre canal *e* placé au-dessous. Des clefs *ff'* se trouvent à ces points de croisement, pour faire rentrer l'air ou les gaz dans les couples *ab* ou *a'b'*. La clef *f* est en communication avec

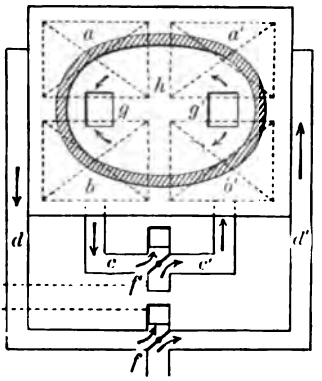



Fig. 90. — (D'après Parnicke.)

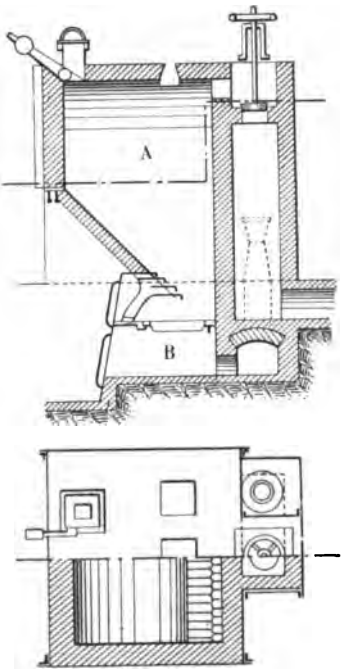



Fig. 91. — (D'après Parnicke.)

le générateur et *f'* avec l'air atmosphérique, pendant que les ouvertures inférieures de ces clefs sont reliées au canal de fumée *i* (cheminée). Les chambres de chaque paire, *ab*, communiquent entre elles au moyen d'une ouverture *g* s'ouvrant dans la chambre de chauffe *h*.

D'après la position des clefs dans la figure, les gaz et l'air suivent les directions *c'd'* vers *a'b'*, se mélangent en *g'* et brûlent en *h*. Comme la cheminée fait tirage, les produits de la combustion sont obligés de passer par *g* dans *ab* où ils laissent leur chaleur à des matériaux réfractaires qui s'y trouvent, reviennent vers *ff'* et de là gagnent la cheminée par *c*. Le chemin suivi est inverse quand on tourne la clef de 90°.

Cette disposition peut servir dans presque tous les cas, sauf toutefois quand la combustion des produits

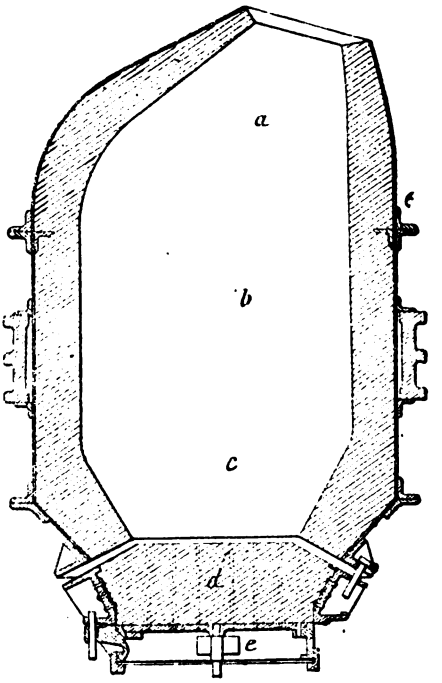



Fig. 92. — Convertisseur Bessemer (d'après Ledebur).

employés donne beaucoup de cendres qui sont alors entraînées et peuvent fondre les silicates des briques des chambres *a b*, *a' b'*. On emploie alors les chambres du vieux système Withwell qui sont disposées en canaux parallèles au bas desquels vient se réunir la cendre.

Si l'air seul doit être chauffé pendant l'opération, on immobilise les chambres *a* et *a'* et on fait arriver directement les canaux *d* et *d'* dans *g* et *g'*.

Le chauffage par les gaz a, comparé au chauffage direct et au chauffage dans lequel un gaz seul agit, le grand avantage que l'on peut facilement et sûrement régler la température sans autre aide que celle du tirage de la cheminée.

Les exploitations chimiques emploient une infinité de variétés de systèmes

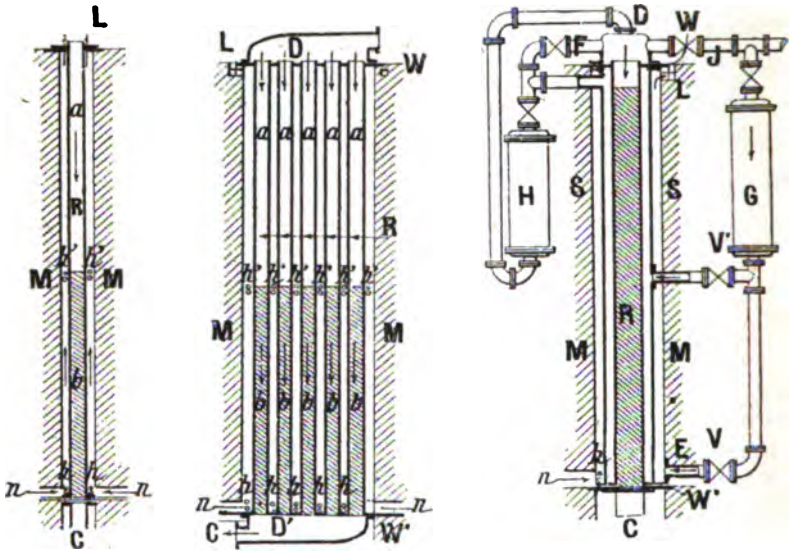



Fig. 93. — Appareil pour préparer l'anhydride sulfurique (procédé de contact).

de chauffage, variant suivant les besoins et aussi selon qu'il est nécessaire de chauffer simplement ou en milieu réducteur ou oxydant.

Nous allons nous occuper du chauffage par les gaz.

Le principe consiste à faire brûler les matières combustibles dans un endroit spécial, et de brûler les gaz se dégageant au moyen d'un courant d'air dans un autre espace spécial où se fait le mélange. La température ainsi atteinte est extrêmement élevée.

La figure 91 représente (1) un producteur de gaz construit par Rösky à Francfort et destiné à brûler des charbons de Westphalie.

Il se compose d'un four fermé, séparé en deux parties A, B, par un foyer en escalier et un foyer plat (grille en escalier et grille plate). Dans l'espace B, de l'air est comprimé à 5 à 6 atmosphères au moyen de la vapeur. De cette façon, l'air est mélangé d'une certaine quantité de vapeur d'eau, et c'est ce mélange qui est envoyé sous les grilles. Il se forme immédiatement au-dessus de celles-

(1) Voy. PARNICKE, *Die Manischellen der Hilfsmittel*, p. 192. Bechhold, à Francfort, 1898.

ci une zone d'acide carbonique de température extrêmement élevée au milieu de laquelle l'eau est décomposée.

Les gaz ainsi formés sont employés de préférence dans des fours à régénération, comme cela a lieu dans les fours de Siemens à Dresde, Lürmann à Osnabrück, Pütsch à Berlin, Schneider à Dresde, etc.

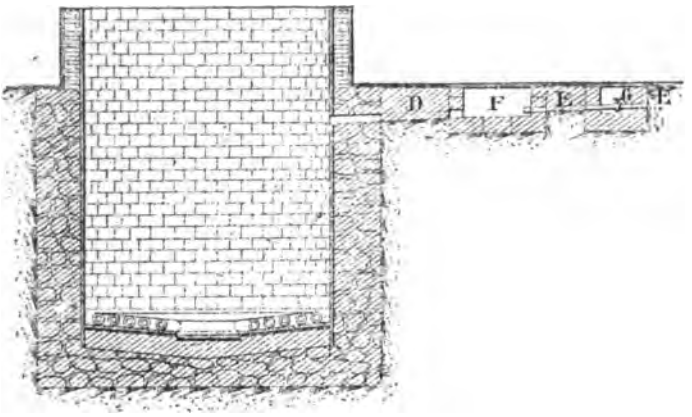



Fig. 94. — Chaudière chauffée par la vapeur (cliché Moride).

Certains d'entre eux sont installés pour chauffer l'air et le gaz, et d'autres

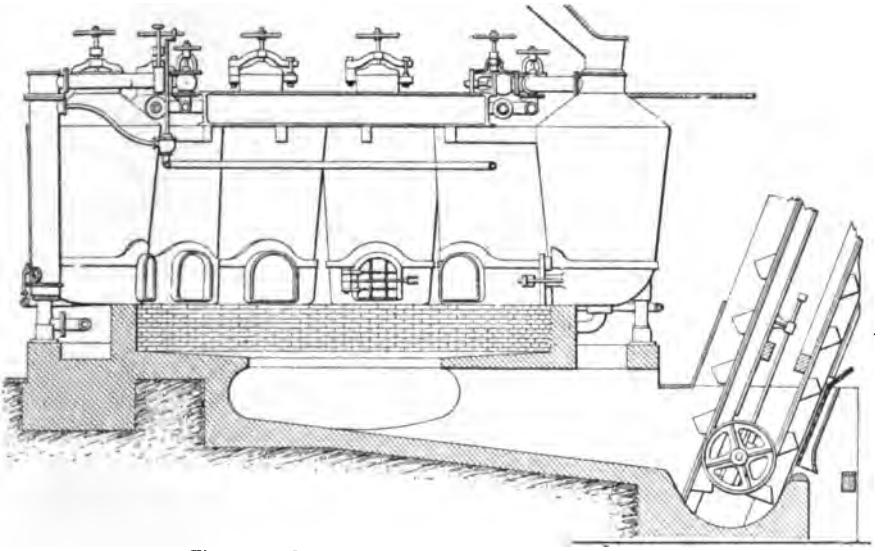


Fig. 95. — Batterie de diffusion (d'après Horsin-Déon).

l'air seulement. On emploie l'un et l'autre système, suivant la qualité du charbon que l'on brûle. Pour ceux qui contiennent beaucoup de goudrons et fournissent, par conséquent, peu de vapeur d'eau et beaucoup d'acide carbonique, il est convenable de chauffer l'air seulement auparavant.

Le four Bessemer (fig. 92) a été modifié par Thomas qui a eu l'heureuse idée de le

revêtir intérieurement de dolomie calcinée (afin d'éliminer le phosphore de l'acier); il est chauffé d'une manière particulière, car on ne lui fournit pas de combustible.

Il consiste en une sorte de cornue, dans laquelle on verse une masse de fonte fondue venant d'un four à cuve voisin ; et l'on injecte de l'air dans cette

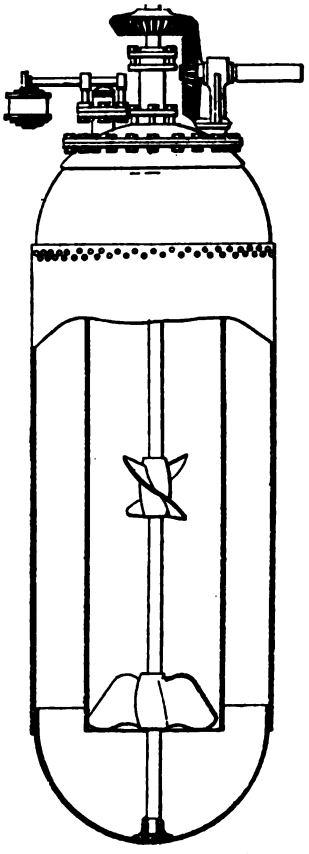
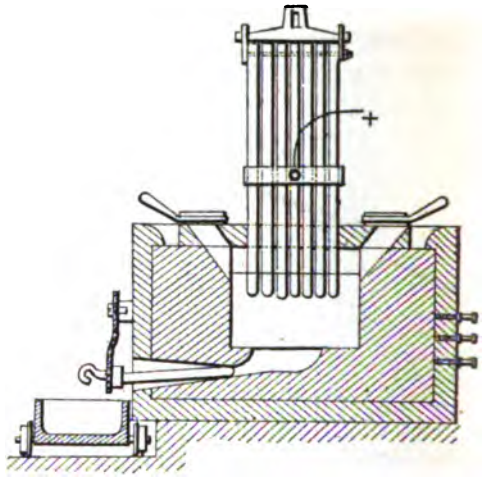


Fig. 96. — Autoclave avec agitateur (d'après Moride).



Plan.

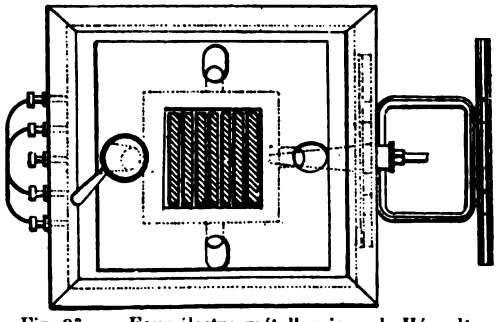


Fig. 97. — Four électro-métallurgique de Héroult (d'après Knab).

masse chaude et liquide. Les réactions qui se passent (combustion des éléments autres que le fer avec l'oxygène de l'air) maintiennent une température élevée.

Très particulier est l'appareil de chauffage qui permet de faire l'anhydride sulfurique par combustion directe du gaz sulfureux et de l'air, dans un tube en fer renfermant de l'amiante platinée. L'appareil se compose d'espaces annulaires dans lesquels circulent des gaz dont la température peut être exactement surveillée avant de passer sur la mousse d'amiante platinée (fig. 93).

Toutes les dispositions précédentes étaient relatives au chauffage de composés exigeant des températures assez élevées, ces composés ne se trouvant jamais en présence de l'eau liquide.

Si l'on veut chauffer une chaudière ouverte contenant de l'eau, on peut le

faire à l'aide d'un serpentin en fer ou en cuivre placé au fond et traversé par de la vapeur d'eau (fig. 94).

Si l'on veut éviter l'évaporation de l'eau de la chaudière pour prolonger le contact de l'eau avec les produits qui doivent subir son action, on peut fermer la chaudière avec un couvercle, comme cela a lieu dans les appareils de diffusion, et chauffer toujours la masse par la vapeur d'eau (fig. 93).

Enfin, si l'on veut que l'opération se fasse sous pression en présence de l'eau, mais à une température déjà élevée, 160° par exemple, il faut se servir d'un

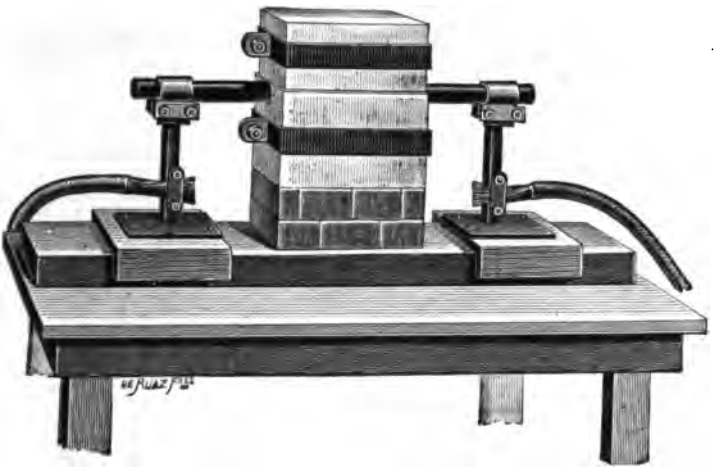


Fig. 98. — Four électrique de M. Moissan (cliché Steinheil).

autoclave très résistant, chauffé extérieurement par un procédé quelconque (fig. 96). Certains appareils de saponification des graisses sont des autoclaves munis d'agitateurs intérieurs.

Je parlerai dans un autre chapitre des évaporateurs à triple effet de la sucrerie, constitués par trois chaudières dont la première est chauffée par un foyer extérieur, les suivantes l'étant par les vapeurs condensées de la première.

## Fours électriques.

Nous parlerons en détail des fours électriques dans les chapitres consacrés à l'électro-métallurgie.

Nous représenterons seulement ici le modèle du four Héroult (fig. 97) et celui de M. Moissan (fig. 98). Leur fonctionnement et leurs avantages seront décrits lorsque seront traités les produits qu'ils ont permis de préparer (voir p. 420-463).

# NOTIONS GÉNÉRALES

## SUR LE CHAUFFAGE INDUSTRIEL ET LES FOURS A GAZ

Il y a lieu de se préoccuper d'obtenir de hautes températures, sans négliger la question d'économie.

La production industrielle des hautes températures au moyen du four électrique a tranché la première partie de la question.

Nous nous occuperons maintenant de la seconde qui se relie par certains points à la première, puisque c'est depuis que Siemens a inventé ses *récupérateurs* que l'on a pu faire de grands fours capables de fondre des masses considérables d'acier, résolvant ainsi le problème de la réalisation des températures élevées obtenues sans trop de frais.

**Définitions et manière de calculer les chaleurs d'échauffement et les températures de combustion.** — La *chaleur de combustion* d'un composé chimique défini, c'est le *nombre de calories* dégagées par la combustion avec l'oxygène d'un nombre de grammes de ce composé égal à son poids moléculaire.

Ainsi le composé $CH^4$ a pour poids moléculaire 16; sa chaleur de combustion sera le nombre de calories dégagées par 16 grammes de $CH^4$, brûlant avec $4 \times 16 = 64$ grammes d'oxygène.

Lorsque le corps est gazeux, comme tous les poids moléculaires correspondent au même volume 22l,32, c'est ce volume que nous appellerons le *volume moléculaire* ou la *molécule* d'un gaz.

Souvent la *chaleur de combustion* est appelée *pouvoir calorifique*. Dans tout ceci, nous supposons la pression constante, ce qui est le cas dans les appareils industriels.

Pour qu'un gaz à une température $T_0$ arrive à une température plus grande T, il faut lui fournir un certain nombre de calories. Ce nombre s'appelle la *chaleur d'échauffement*.

Inversement, en se refroidissant de T à $T_0$, le gaz cédera un nombre de calories égal à cette chaleur d'échauffement.

La *chaleur spécifique* d'un gaz à une température quelconque, c'est la fonction *dérivée* de celle qui exprime la loi d'échauffement. On ne peut pas remonter de la dérivée à la fonction primitive, si on ne connaît pas la loi d'accroissement; donc, on ne peut pas remonter de la chaleur spécifique déterminée entre 0° et 100°, à la chaleur d'échauffement à des températures supérieures

à 100°. C'est souvent ce que l'on a fait, et cela explique les erreurs commises.

La formule de la loi d'échauffement donnée par MM. Mallard et Le Châtelier, permettant de calculer la chaleur totale d'échauffement du zéro absolu (— 273°) à une température absolue $T = 273 + t$, est :

$$Q = a\frac{T}{1000} + b\frac{T^2}{1000^2}.$$

$a$ est une constante commune à tous les gaz, c'est 6,5 ; $b$ a une valeur déterminée pour chacun d'eux.

La chaleur d'échauffement du volume moléculaire (22l,32) entre les températures $t_0 = T_0 - 273$ et $t_1 = T - 273$ sera pour le méthane :

$$Q = 6{,}5\frac{T - T_0}{1000} + 6\frac{T^2 - T_0^2}{1000^2};$$

la chaleur spécifique à T° serait la dérivée :

$$\frac{dQ}{dT} = C_T = \frac{a}{1000} + \frac{2b}{1000^2}.T,$$

avec, dans le cas de $CH^4$, $a = 6{,}5$, $b = 6$.

La *température de combustion* se calculera facilement d'après ces données. En effet, si l'on mesure expérimentalement la chaleur dégagée par la combustion d'une molécule de gaz exprimée en grammes, on peut écrire que cette quantité de chaleur Q est liée à l'élévation de température $T - T_0$ qu'elle engendre par la relation :

$$Q = a\frac{T - T_0}{1000} + b\frac{T^2 - T_0^2}{1000^2}$$

dans laquelle $a$ et $b$ sont connus si l'on sait sur quel gaz on opère.

Or supposons que nous construisions une courbe en prenant pour ordonnées les quantités de chaleur dégagées et pour abscisses les températures, nous pourrons construire la courbe parabolique des chaleurs d'échauffement du gaz considéré d'après notre formule générale (fig. 99). D'autre part, l'expérience nous fournit la valeur de l'ordonnée $Q_1$ pour le cas où nous effectuons la combustion de ce gaz. Le point P où la parallèle à OT menée de $Q_1$ coupe la courbe, donne la valeur de l'abscisse $OT_1$, et par suite de la température de combustion $T_1$ qui a une grande importance, car elle donne la valeur du four.

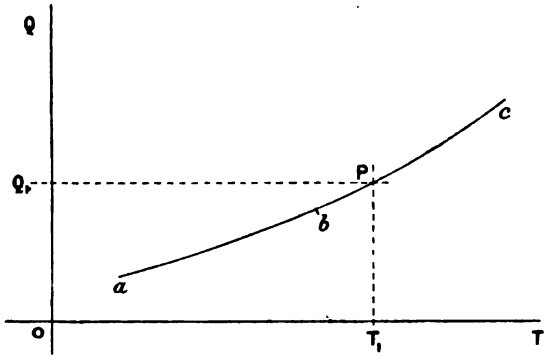



Fig. 99.

On trouve ainsi que le carbone brûlé à la température ordinaire donne 2040° s'il n'y a pas excès d'oxygène. S'il y en a 5 p. 100 entraînant 20 p. 100 d'azote, la température ne peut dépasser *1650°*. C'était la température maxima atteinte par les anciens fours à grille.

La *température de combustion* ainsi calculée est un *maximum*, puisqu'elle suppose que *le rayonnement est négligeable* et que *l'enceinte est absolument athermane*, mais ces conditions sont assez voisines de la pratique.

Il faut aussi admettre que l'influence de la *dissociation* est quantitativement *négligeable*, ce qui a été démontré être vrai pour des températures allant jusqu'à 2500° pour l'acide carbonique et pour l'eau par M. Le Châtelier.

Enfin, il n'est pas inutile d'indiquer comment on peut s'y prendre pour calculer la *température de combustion d'un mélange* de gaz supposés déjà à la température de 1000° par exemple, et brûlés par de l'air également à 1000°.

On commencera par calculer quel est le volume V d'air nécessaire pour brûler 1 volume de ce mélange gazeux, ce qui dépendra de sa composition, puis on fera la somme $q_1$ des calories apportées par chacun des gaz composants et par le volume d'air V qui sont tous supposés être à 1000°, d'une part; et, d'autre part, par la combustion des éléments gazeux combustibles du mélange donné, soit $q_2$. On aura ainsi une quantité de chaleur

$$Q = q_1 + q_2.$$

On considérera ensuite les produits de la combustion qui seront de l'acide carbonique, de l'azote et de l'eau, et on fera la somme des chaleurs d'échauffement de leurs volumes respectifs à diverses températures T', T'', T'''. On aura pour ces sommes des nombres Q', Q'', Q''', qui comprendront le nombre Q auquel correspondra une température T cherchée d'autant plus précise que les intervalles entre Q' et Q'', Q'' et Q''' seront plus petits.

## CLASSIFICATION DES FOURS A GAZ

On appelle *four à gaz* un appareil de chauffage dans lequel la chaleur est fournie par la combustion, avec l'air, de gaz produits par la *combustion incomplète du charbon.*

Les organes d'un four à gaz sont les suivants :

1° Un *foyer gazogène* dans lequel s'effectue la combustion incomplète du charbon donnant des gaz combustibles, au moyen d'une première admission d'air qu'on appelle l'*air primaire.*

Cet organe peut être absolument séparé du four ou en dépendre étroitement; il comprend les tuyaux qui conduisent les gaz au four.

2° Les *organes d'inversion*, sortes de clapets permettant de diriger d'un côté ou d'un autre les gaz venant du *foyer gazogène* (ce sont les gaz de combustion) ou ceux qui sortent du four (ce sont les fumées).

3° Les *récupérateurs* de la chaleur ou *régénérateurs*, qui ont pour but de ramener au laboratoire la chaleur emportée par les fumées.

Pour cela, on dispose des cloisons de briques entre le gazogène et le labora-

toire, ou sous le laboratoire, de telle manière que ces cloisons, alternativement parcourues par les fumées qui les maintiennent à température élevée et par les gaz venant du gazogène qu'elles échauffent avant leur entrée dans le laboratoire, empêchent la chaleur des fumées d'être perdue.

Il faut que les fumées qui sortent du laboratoire soient partagées en deux parties, dont l'une ira réchauffer le récupérateur qui échauffera l'air secondaire, et l'autre le récupérateur qui échauffera le gaz du gazogène.

4° Le *laboratoire*, ou four proprement dit, où s'achève la combustion des gaz venant du gazogène avec un nouvel afflux d'air, l'*air secondaire*.

Le four est limité aux orifices d'admission et d'échappement, qui tous deux donnent dans les chambres de récupération.

5° La *cheminée*, assurant l'évacuation des fumées dans l'atmosphère et la circulation des courants gazeux par le *tirage*; elle commence à la sortie des chambres de récupération.

Il est nécessaire d'établir dans la cheminée et dans les diverses parties du four des *registres* permettant de régler le tirage, c'est-à-dire la vitesse des gaz.

Perfectionnements dans les fours a gaz. — Tout d'abord Siemens avait employé pour le gazogène une grille inclinée qui avait l'avantage, en répartissant le charbon suivant un talus d'éboulement parallèle à la poitrine du gazogène, de faciliter son égale répartition en une couche épaisse et de boucher automatiquement les trous produits par la combustion.

La grille horizontale a été préférée, quoiqu'elle exige la présence d'un ouvrier pour piquer la charge et boucher les trous (brûlages) à tout moment, parce que son rendement est plus élevé par rapport au volume du gazogène. On y entasse le combustible sous $0^m,80$ à $1^m,10$ d'épaisseur.

Comme avec l'air on introduit toujours de l'azote, on a pensé à remplacer l'air par la *vapeur* d'eau, qui donne avec le charbon la réaction :

$$H^2O + C = CO + 2H;$$

l'acide carbonique (5 p. 100) provenant des fumées peut être utilisé en le faisant retourner au gazogène où il se transformera :

$$CO^2 + C = 2\,CO.$$

On peut aussi envoyer de l'acide carbonique préparé spécialement sous la grille du gazogène, dans le même but.

Mais la vapeur d'eau seule n'est pas utilisable, on l'a vérifié. Alors, on a pris le *gaz mixte* à l'air et à l'eau alternativement. On enrichit ainsi le gaz à l'air de 12 p. 100 d'hydrogène.

On a encore fait des progrès du côté du *tirage* en plaçant le gazogène en contre-bas du four, de façon que l'air chaud qui s'en échappe fasse cheminée.

On voit que dans les fours à gaz on aura à envisager : le *gaz à l'air* ou *gaz Siemens*, le *gaz à l'eau*, le *gaz d'acide carbonique*.

Occupons-nous d'abord des *organes de récupération*. Il n'y a toujours que deux méthodes : la *récupération avec inversion*, les gaz et les fumées passant alternativement à travers des empilages réfractaires, et la *récupération simple*, dans laquelle les fumées et les gaz du gazogène passent en

sens inverse dans des *conduites accolées*. Ce dernier est de plus en plus abandonné. Pour que les générateurs ne se refroidissent pas facilement, on les place côte à côte en donnant à leur ensemble la forme cubique.

Le four proprement dit où s'accomplit l'opération chimique constituant l'industrie considérée s'appelle, avons-nous dit, le *laboratoire*. Il y a deux nouvelles dispositions à retenir : la première est relative à l'élévation à donner à la voûte ($2^m,50$ au-dessus de la sole). Cela est bon pour les fours à verrerie, médiocre pour les fours de métallurgie. La seconde disposition nouvelle est relative à la place occupée par les lunettes d'admission des gaz et par celle de sortie des fumées qui peuvent être aux extrémités opposées de la sole ou bien presque voisines de manière que la flamme décrive une courbe en forme de fer à cheval.

**Théorie de la récupération.** — On a divisé les fours à gaz en quatre catégories selon qu'ils sont à *simple* ou à *double* ou à *triple* récupération :

1° Simple récupération par l'air secondaire seul ;

2° Double récupération par l'air secondaire et le gaz ;

3° Double récupération par l'air secondaire et l'air primaire ;

4° Triple récupération par air primaire, air secondaire et gaz.

Chacune de ces catégories se divise en trois, selon que l'on emploie le gaz à l'air, à l'eau, ou à l'acide carbonique régénéré.

Donc, il y a douze classes de fours à gaz.

Il y aurait à ajouter une catégorie pour les fours à combustible solide (cas des chaudières à vapeur par exemple).

La théorie consiste à établir leur valeur relative.

La première donnée à déterminer est la *température de régime* d'un four, c'est-à-dire celle qui convient le mieux à l'opération à effectuer.

En effet, on sait que, pour un *poids donné* de combustible, la cheminée laissera partir un nombre de calories non récupérées d'autant plus grand que la température de régime sera plus élevée.

Aussi l'on s'est proposé (Damour) :

1° D'étudier le *rendement* des fours à deux températures les plus usuelles : 1000° et 1500° ;

2° De montrer l'*influence de la température* sur le *rendement* ;

3° D'indiquer une *méthode de calcul* qui permette, pour une *température quelconque donnée*, de dresser le tableau des *rendements de chacun* des douze fours.

Mais il faut d'abord donner quelques définitions :

On appelle *chaleur utilisée* dans un four, toute celle qui est *consommée dans le laboratoire du four*, quel que soit son rôle (provoquer des réactions, échauffer le four ou se perdre par conductibilité) ; on l'appelle U.

La *chaleur perdue*, c'est celle qui se dépense au dehors du laboratoire (celle qui part dans l'atmosphère, celle qui est perdue par le rayonnement des organes autres que ceux du laboratoire, ou celle qui est consommée dans la vaporisation de l'eau du cendrier, ou celle qui sert au tirage, etc.) ; on l'appelle P.

Alors la chaleur totale fournie par le combustible appelée Q est égale à la

somme de P + U. C'est le pouvoir calorifique du combustible; on peut toujours le mesurer.

Donc dans Q = P + U on peut connaître Q; on aura donc, ou P ou U en calculant ou U ou P. Nous verrons plus loin comment, dans un cas particulier, nous calculerons P.

On appelle *rendement* d'un four le quotient $\frac{U}{Q}$.

Avant de chercher à calculer le rendement d'un four, il nous faut considérer certains principes généraux utiles.

Tout d'abord, il faut retenir que :

1° *Dans un four à gaz la seule source de chaleur est fournie par le combustible brûlé sur la grille;* que l'on ajoute de la vapeur d'eau ou de l'acide carbonique, le dégagement de chaleur est égal à celui que produit le *combustible* se combinant avec l'*oxygène froid* de l'air atmosphérique.

Ceci s'entend d'un appareil autonome ne recevant rien d'un autre, ni ne lui cédant rien (tel que de la vapeur d'eau, par exemple).

2° *Les gaz brûlés ou oxydés* ($CO^2$ ou $H^2O$) *ne peuvent jamais fournir de calories;* leur réduction puis leur réoxydation dans un autre endroit de l'appareil permettent de prendre et de restituer les mêmes quantités de chaleur sans gain de calories; mais ce *transport* de chaleur peut être avantageux.

3° Le *seul gaz* servant à la combustion est l'air atmosphérique; cela résulte de ce qui vient d'être dit et cela a pour conséquence que la *quantité totale d'air nécessaire à la combustion* est toujours la même pour un poids donné de charbon brûlé.

Il en résulte que le *rapport de l'azote à l'acide carbonique* est toujours le même dans les fumées, quel que soit le procédé de gazéification (dans un appareil autonome).

En effet, le gaz à l'eau théorique qui serait $CO + H^2$ donne, après combustion, $CO^2 + 4Az^2 + H^2O$; le gaz à l'air donne, pour un même atome de C, les produits $CO^2 + 4Az^2$, donc même rapport $\frac{CO^2}{4Az^2}$, et les gaz mixtes agiraient forcément de même.

Il en résulte encore que la *masse de fumées* envoyées à la cheminée ne peut pas être diminuée pour un poids donné de combustible brûlé.

Alors, on peut se demander à quoi sert la vapeur d'eau envoyée dans un our.

L'équation est alors la suivante :

$$C + H^2O = CO + H^2.$$

La production de CO dégage $29^{cal},4$.

La destruction de $H^2O$ détruit $58^{cal},2$.

Donc la production totale de calories est $-28^{cal},2$ et le four s'éteindrait si on ne renvoyait pas de l'air dans le combustible, ce qui revient à régler l'admission de la vapeur d'eau. Mais cela *n'est pas un inconvénient* dans les fours à récupération, puisque ces gaz plus froids (600° au lieu de 1300°) passent dans les chambres de récupération qui les échauffent, et l'*avantage* apparaît *dans le laboratoire*, puisque c'est là que CO et $H^2$ vont en se combinant avec l'air

secondaire rendre les calories provenant de la combinaison de $H^2$ avec O et que c'est dans le laboratoire que l'on veut avoir le maximum de température.

Un autre avantage de la vapeur d'eau est de diminuer la quantité d'air primaire, puisque la décomposition de l'eau fournit de l'oxygène, et d'augmenter d'autant l'air secondaire, puisqu'il faudra fournir à l'hydrogène de cette eau de l'oxygène pour la retransformer en eau ultérieurement. Or l'air secondaire profite des appareils de récupération, tandis que l'air primaire en général arrive froid ou peu échauffé sous la grille (autrement il la brûlerait).

Donc la vapeur d'eau agit comme *auxiliaire de la récupération.*

L'acide carbonique, en donnant $CO^2 + C = 2CO$, agirait comme la vapeur d'eau, avec cet avantage qu'on n'a pas à lui fournir la chaleur de volatilisation, mais à la condition qu'il soit obtenu sans frais, ce qui n'est jamais réalisé absolument.

Les *hydrocarbures jetés* sur le charbon se volatilisent et s'échauffent à ses dépens et ne demanderont que de l'air secondaire pour leur combustion ; leur usage sera donc profitable. C'est pourquoi à Pittsburg on a avantage à brûler le gaz naturel.

Relativement à la récupération, nous ferons remarquer que, pour qu'elle soit parfaite, c'est-à-dire que toutes les calories des fumées soient utilisées, il faut que les gaz qui doivent absorber la chaleur soient à la température de l'air extérieur, condition qui n'est pas remplie puisque les gaz issus du gazogène sont à 600° ; il faudrait aussi que les chaleurs d'échauffement des masses en présence soient égales dans l'intervalle des températures de l'opération, et que les masses gazeuses soient égales. Tout cela n'a pas lieu, et il en résultera que les fumées sortiront à une température plus grande que l'air de l'atmosphère, ou bien que les gaz n'arriveront pas à prendre une température égale à celle des fumées.

Pour revenir à la question du *calcul du rendement* d'un four à récupération, on admet certaines conditions qui ne sont pas absolument justes, mais qui facilitent les calculs.

Ainsi on suppose que l'oxyde de carbone produit de la gazéification *est exempt d'acide* $CO^2$ (il en contient cependant au moins 1 p. 100) ; on admet que l'on peut arriver à l'*égalité de température* entre les *fumées* sortant du laboratoire et les *gaz* y entrant (bien que l'écart de ces températures soit toujours d'au moins 300°).

On suppose encore que le four est à un *régime invariable* dans toutes ses parties, ce qui est vrai pour les fours continus à courants parallèles, et presque vrai pour les fours à inversion, lorsque ces inversions sont assez fréquentes.

On ne tient *pas compte du rayonnement* des organes de récupération et on admet, enfin, que le combustible est du carbone (du coke).

Occupons-nous d'abord des fours à chauffage direct tels que les vieux fours à pots de verrerie, les réverbères employés en métallurgie, les moufles, les fours à cornues des petites usines à gaz, et même les fours à puddler.

Pour ces derniers, l'utilisation de la chaleur est meilleure que pour les autres parce que, comme on a besoin de force motrice pour les forges des ateliers où se fait le puddlage, on leur accole des chaudières à vapeur dont

l'eau est échauffée par les fumées ; c'est une récupération très avantageuse de la chaleur.

Il est facile, dans tous ces fours, de calculer la chaleur perdue P par les fumées, étant donné que l'on connaît la composition de ces fumées et leur température, au moyen des chaleurs d'échauffement.

Comme la thermochimie nous donne la quantité de chaleur fournie par la combustion du carbone, nous avons tout ce qu'il faut pour calculer le rendement, d'après les formules indiquées plus haut.

En faisant les calculs, on trouve que dans les fours à grille le rendement ne peut être bon que si la température de régime (qui ici est celle des fumées, puisqu'il n'y a pas de récupération) n'est pas supérieure à 1000°.

A 1000°, le rendement est de 60 p. 100, et à 500° il est assez fort pour rendre inutile l'emploi d'appareils de récupération.

Dans le four à puddler, à cause de la chaleur cédée par les fumées aux chaudières annexées au four, la température des fumées est, à leur sortie, très abaissée (200 à 250° à la base de la cheminée). Aussi le rendement est de 90 p. 100, même en tenant compte, comme pour les fours à grille, des 5 p. 100 d'oxygène en excès que renferment toujours ces fumées.

Par des calculs que nous ne pouvons développer ici, mais dont les éléments ont été suffisamment indiqués, on est arrivé à conclure que :

1° Aux températures de 1500° et au delà, le meilleur des fours à gaz est le four *Siemens à double récupération par l'air et le gaz avec gaz à l'eau*; son rendement est de 85 p. 100 (il serait 95 p. 100 si l'air primaire et la vapeur d'eau étaient lancés à 800° dans le gazogène ; ce serait une triple récupération, l'économie serait de 3 à 4 p. 100 sur le combustible). Ensuite, vient le four Siemens à double récupération à l'air (four Siemens primitif) qui donne 66 p. 100 ; puis le four à simple récupération à l'eau, 64 p. 100; puis le four à simple récupération à l'air, 60 p. 100;

2° Aux températures moyennes, voisines de 1000°, c'est encore le Siemens à gaz mixte à double récupération qui vient le premier, mais la récupération n'élève que de 78 p. 100 à 85 p. 100 le rendement et ne justifie plus la complication qu'elle entraîne.

En chauffant l'air primaire à 400° (four de Klönne de Dortmund ou four de Liegel de Stralshund), on peut arriver à 94 p. 100;

3° Aux basses températures, la récupération n'est plus utile; il faut surtout avoir une combustion complète sans excès d'air.

Nous avons vu que pour faire les calculs permettant de classer les divers fours à gaz, il fallait déterminer la température obtenue dans un endroit déterminé du four et connaître la composition des gaz du four.

Disons, en deux mots, comment se font ces déterminations.

**Mesure des températures.** — On emploie le pyromètre thermo-électrique de M. Le Châtelier. Il consiste en deux fils de platine et de platine rhodié soudés ou tordus ensemble à une extrémité et formant couple. On introduit la soudure au point dont on veut déterminer la température. Le courant électrique provoqué par la différence de température entre la soudure chaude et les contacts avec les fils conducteurs auxquels le couple

est relié, est reçu dans un galvanomètre dont on lit la déviation (1).

Il est commode de protéger les fils par des tuyaux de pipe et de les placer dans un tube de fer de 3 mètres et plus, de manière que la soudure platine-rhodium puisse être plongée à $2^{m},50$ dans le four sans que l'autre extrémité soit sensiblement échauffée.

**Analyses des gaz.** — Ces analyses doivent être faites à l'usine, dans un local à proximité des fours.

1° *Dosage de l'eau.* — On place un tube de fer dans le four. On lute l'orifice par lequel on l'a introduit. Ce tube est mis en communication avec des tubes à ponce destinés à retenir l'eau contenue dans les gaz du four qui passeront par le tube de fer lorsqu'on les entraînera par un aspirateur à eau. Le volume de l'eau écoulé de l'aspirateur donnera le volume des gaz; l'augmentation des tubes à ponce donnera le poids d'eau contenue dans ce volume de gaz. Il faut placer un flacon desséchant entre l'aspirateur à eau et les tubes à ponce, afin que l'humidité venant de l'aspirateur ne puisse pas parvenir jusqu'à eux.

2° *Prise d'essai.* — On conserve les gaz recueillis dans l'aspirateur, qui n'est qu'un vase de Mariotte, si on veut les recueillir pendant un temps assez long. Si non, on les absorbe par une poire en caoutchouc d'un demi-litre de capacité mise en communication avec le tube de prise de gaz. Il faut vider plusieurs fois la poire pour en chasser tout l'air.

L'analyse des gaz recueillis par l'un ou l'autre de ces procédés se fait par les réactifs tels que la potasse, l'acide pyrogallique, le chlorure cuivreux, ou bien par l'analyse eudiométrique après qu'on les a additionnés d'un volume convenable d'oxygène. Les manipulations se feront avec de l'eau salée qui dissout moins les gaz que l'eau pure.

Pour l'analyse par les réactifs, on emploie avec avantage la burette de Bunte, et pour l'analyse par la voie eudiométrique, on prend l'eudiomètre de Riban à fils de platine.

La burette de Bunte est une éprouvette formée d'un tube de 50 centimètres cubes environ terminé à la partie inférieure par un robinet ordinaire en verre qui peut être mis en communication, par un tube de caoutchouc, avec un entonnoir ordinaire en verre que l'on élève ou abaisse selon les besoins.

La partie supérieure de l'éprouvette porte un robinet spécial à deux voies permettant de mettre en communication l'éprouvette avec une petite cuvette ou avec le caoutchouc d'une poire d'aspiration, ces communications pouvant avoir lieu en même temps ou séparément, ou être fermées.

Il est ainsi facile d'attirer dans l'éprouvette d'abord remplie d'eau salée, le gaz de la poire et de l'enfermer entre les deux robinets.

L'égalité de température est assurée par un manchon de verre plein d'eau qui protège l'éprouvette du contact des mains de l'opérateur.

Les réactifs absorbants sont introduits par le petit entonnoir qui surmonte le robinet supérieur, ce robinet étant ouvert un peu avant le robinet inférieur et fermé en même temps que lui.

(1) Voy. Damour, *Bull. Associat. des anc. élèv. de l'École des mines*, 1889, Librairie centrale des Sciences, quai des Grands-Augustins, 17.

L'ordre dans lequel les réactifs absorbants sont mis en présence du gaz est le suivant :

D'abord, la potasse qui absorbe le gaz carbonique ; puis l'acide pyrogallique qui absorbe l'oxygène ; puis le chlorure cuivreux qui fixe l'oxyde de carbone avec une certaine lenteur, malgré l'agitation : il est bon d'introduire ce réactif à deux reprises différentes.

L'ensemble des opérations ne dépasse pas un quart d'heure.

L'eudiomètre de Riban est décrit dans tous les traités d'analyse (1).

(1) Voy. *Le chauffage industriel et les fours à gaz*, par Émilio Damour, Paris, 1898, dont ce chapitre ne donne qu'une rapide analyse.

# ÉTUDE DE L'EAU

## AU POINT DE VUE INDUSTRIEL

Parmi les matières premières que la nature offre à l'homme, l'eau occupe le premier rang. C'est sous la forme de fleuves et de rivières qu'elle sert à transporter les individus et les choses à travers les continents; c'est sous la forme d'océans qu'elle fait communiquer entre eux les pays les plus éloignés : c'est par la force de tension de sa vapeur à des températures facilement accessibles qu'elle devient une source d'énergie dans les cas où le fait même de son brusque déplacement dans les chutes et cascades ne peut être employé à produire du travail.

L'eau sert encore dans l'alimentation ; elle est un aliment indispensable; elle est une source de calorique en ce qu'elle permet le transport de la chaleur. Elle est un réactif, puisqu'elle permet de séparer les uns des autres des composés chimiques, et puisqu'elle entre elle-même par ses éléments dans les édifices moléculaires d'une foule de produits à qui elle apporte des propriétés toutes nouvelles sous la forme d'eau de cristallisation ou de constitution.

Puisque l'eau a une telle importance, la première partie de son étude doit consister à connaître les diverses espèces d'eaux naturelles; la seconde, à savoir éliminer de ces eaux de provenances diverses les éléments qu'elles ont entraînés et qui y existent sous la forme de poussières en suspension ou de composés chimiques en dissolution.

Cette purification des eaux, à cause même de cette double origine de ses impuretés, pourra être faite par des procédés physiques, c'est-à-dire mécaniques, et par des méthodes de correction chimique.

De plus, il sera nécessaire d'examiner avec quelque détail quels seront, suivant l'usage auquel une eau est destinée, les procédés de purification qui devront être préférés; nous devrons donc indiquer pour chaque industrie quels sont les inconvénients à éviter ou à combattre.

Enfin, nous compléterons cette étude par celle des eaux résiduaires qui, entraînant les déchets de fabrication des usines ou les détritus de la vie dans les villes, constituent pour les habitants des campagnes un voisinage incommodant ou dangereux.

La première partie de ce chapitre est un résumé du livre de M. Delhôtel. La seconde partie a été extraite du livre de M. Guichard et de nombreux documents fournis par les inventeurs et les industriels.

## EAUX NATURELLES

*L'eau dans la nature n'est jamais pure*, même l'eau de *pluie* qui renferme en *dissolution* les substances salines contenues dans l'air et les *éléments solides* des poussières organiques de l'atmosphère.

Les eaux telluriques les *moins chargées* sont celles qui ont le *moins séjourné* dans les profondeurs de la terre ; les *plus chargées* sont donc celles des *lacs* et des *mers*.

La *glace* n'est pas de l'eau pure ; elle contient encore des *substances salines* et emprisonne des *infiniment petits*.

L'eau distillée dans des appareils spéciaux correspond à la formule $H^2O$ ; ses propriétés principales sont les suivantes :

Sa densité à + 4° présentant un maximum, c'est le *poids de l'unité de volume d'eau à + 4°* qu'on a choisi comme *unité* de poids spécifique.

Son *point d'ébullition* sous la pression *760 millimètres* a été pris comme point *100°* dans le thermomètre centigrade. On le marque + *80°* dans l'échelle de Réaumur et + *212°* dans celle de Fahrenheit. On peut *favoriser l'ébullition* de l'eau par les *corps poreux* et *la retarder* en *chassant tous les gaz* en dissolution.

Ainsi, Donny a pu *atteindre 182°* en chauffant de *l'eau privée d'air* avant de provoquer l'ébullition.

Les *dissolutions aqueuses salines* ont un *point d'ébullition différent* de celui de l'eau pure.

La chaleur *spécifique de l'eau à 0°* et entre *0° et 100°* est *plus grande* que celle de la plupart des autres *corps simples* ou composés.

Sa chaleur *latente de vaporisation* est *également supérieure* à celle des autres composés.

La *couleur de l'eau est bleu foncé* paraissant noire sous une grande épaisseur.

Certaines *eaux limpides sont noires* parce qu'elles renferment en dissolution une *matière colorante naturelle*.

Je ne parle pas de sa *composition* en volumes, déterminée par Gay-Lussac, et en poids, déterminée par Dumas, qui sont indiquées dans les *Cours de chimie générale*.

### Classification des eaux naturelles.

Ce sont les eaux de pluie et de neige, dites *eaux météoriques*, qui sont les plus pures des eaux naturelles.

Elles renferment des substances en dissolution qui sont :

Du carbonate et de l'azotate d'ammoniaque ;

Du chlorure et du sulfate de soude ;

Des traces de sulfate de chaux ;

Des sels de fer ;

De l'iode ;

Des gaz atmosphériques.

Un litre d'eau de pluie à Paris contient 23 centimètres cubes de gaz dont $2^{cc},4$ d'acide carbonique, d'après Péligot.

Si l'on cherche à déterminer la proportion des gaz de l'eau de pluie, on constate qu'elle diminue lorsque l'altitude augmente ; ainsi à Bogota, un litre de pluie ne dissout que 11 centimètres cubes de gaz, selon Boussingault.

Isidore Pierre a montré qu'*un hectare* de terre reçoit annuellement par les pluies, près de Caen, *59 kilogrammes* de chlorures (dont 44 de chlorure de sodium) et *23 kilogrammes* de sulfates.

Bergmann a décelé l'acide nitrique, Cavendish les composés nitrés, Liebig l'ammoniaque, Dalton le chlorure de sodium, Marchand le sulfate de soude, le chlorure de potassium et l'hydrogène sulfuré.

L'*ammoniaque* se trouve *plus abondante* dans les pluies *des villes*, l'*acide azotique* dans celles des *campagnes*. Ces éléments existent en proportion variable dans les pluies selon les saisons.

Il y a aussi des *matières organiques* très diverses ; Marchand en a décelé *24 grammes par mètre cube* à Fécamp.

Il faut tenir compte également des *matières en suspension minérales et organiques*, des éléments organisés : *plumes*, *poils*, *graines*, *débris de diatomées*, etc., et des êtres vivants : *algues*, *lichens*, *bactéries* et *microbes* divers.

Donc, les eaux de pluie peuvent être nocives si on ne les conserve pas dans des réservoirs obscurs dans lesquels les êtres vivants meurent et tombent au fond des citernes.

Elles *peuvent* donc *être mauvaises* pour l'*alimentation* ; mais elles sont *bonnes* pour l'*industrie* parce qu'elles ne contiennent pas beaucoup de substances dissoutes.

Les eaux de *pluie en France* suffiraient en une année à *couvrir son sol* d'une couche d'eau de *760 millimètres*.

Une *grande pluie* à Marseille a versé 24 centimètres d'eau sur la ville en deux heures.

**Eaux de rivières.** — Elles sont plus ou moins chargées de substances dissoutes, selon les terrains qu'elles traversent.

Elles renferment moins d'ammoniaque et plus d'acide nitrique que les eaux de pluie.

Elles proviennent des sources plus ou moins profondes et des *eaux sauvages* (eaux de pluie ayant ruisselé sur les pentes).

Elles contiennent des *substances en suspension*.

Ainsi le Mississipi roule *803 grammes* de substances en suspension par *mètre cube*, le Nil $1^{kg},580$.

Cela a de l'importance, car les substances en suspension peuvent boucher les stomates des plantes qu'elles arrosent et être difficiles à séparer par filtration (eaux des crues).

Pour la *Loire*, le *limon* contient *10 p. 100* environ de *substances organiques*.

Pendant les chaleurs, les eaux presque dormantes sont envahies d'animalcules plus ou moins microscopiques. Certaines prises d'eau d'usine ont amené jusqu'à des sangsues, des limnées, des crevettes d'eau douce.

*Les égouts souillent les eaux des rivières.* A Paris, ils versent 300 000 mètres cubes d'eaux vannes par jour.

*Certaines industries font de même;* telles sont les *teintureries, tanneries, papeteries, fabriques d'engrais*, etc.

Les *substances en suspension* abondent surtout dans les villes et à l'*embouchure des fleuves*. Elles augmentent à marée montante.

A Londres, on trouve que le poids de ces matières est de $0^{gr},05$ à marée descendante et $0^{gr},09$ à marée montante par *litre*.

Parmi les *composés en dissolution*, ce sont les *sels de chaux* les plus abondants.

La Seine contient *30 à 50 centimètres cubes de gaz par litre.*

Les eaux de rivières contiennent quelquefois des *acides libres* et même des acides minéraux.

Ainsi Boussingault a trouvé *un torrent* des Cordillères qui charrie *17 000 000 de kilogrammes d'acide sulfurique* et *15 000 000 d'acide chlorhydrique* par an.

On le comprend à cause du voisinage des volcans.

Les réactions qui expliquent la formation de ces acides sont les suivantes :

$$SiO^2 + 2NaCl + H^2O = SiO^3Na^2 + 2HCl$$

et $SiO^3Na^2 + CO^2 = CO^3Na^2 + SiO^2$ (régénérée).

On sait que $FeS + O$ donne $FeSO^4$ et par suite $SO^4H^2$.

L'analyse a donné pour une rivière très acide $0^{gr},606$ p. 100 d'acides libres minéraux *par litre.*

**Eaux de sources.** — Ces eaux peuvent présenter *toutes les compositions possibles* ; tout dépend de la *nature géologique* du sous-sol, de la *constitution de la surface*, de l'*inclinaison du sol*, de la *présence* ou de l'*absence des végétaux.*

La *température* des eaux de sources varie entre + 9° et + 13° sur les plateaux, entre + 11° et + 14° dans les plaines. Elle est sensiblement égale à la *moyenne annuelle de la température.*

La *constance de leur température* les rend *préférables* pour l'*alimentation* aux eaux de rivières. Comme elles sont souvent *moins aérées* que les eaux de rivières, elles sont meilleures pour la *condensation des vapeurs* des machines. Leur limpidité est aussi supérieure.

**Eaux de puits.** — Les *mêmes remarques* générales faites sur les eaux de sources sont applicables aux eaux de puits.

La *température* est celle de la profondeur de la couche d'où elles viennent. Celle du puits de Grenelle est de + 28° ; celle des geysers d'Islande atteint + 127°.

**Eaux des glaciers, des lacs, des étangs.** — L'*eau des glaciers* contient *de l'air* (jusqu'à 15 centimètres cubes par kilogramme), *des sels* (surtout des chlorures et des sulfates), des *animaux* morts et vivants (puce des glaciers), des *microbes* (2 par centimètre cube à 1800 mètres d'altitude en Norvège, d'après Schmelck) ; Nansen a trouvé des bactéries par 86° de latitude nord.

L'*eau des lacs* varie avec le mode d'alimentation du lac. L'eau du lac de Zurich contient peu de matières organiques ; le lac de Grandlieu en renferme 12gr,6 par *mètre cube*.

L'*eau des étangs* est remarquable par les produits de décomposition des matières organiques qui s'y accumulent. D'où réduction des sulfates en hydrogène sulfuré et réaction alcaline quelquefois due à la présence de sels ammoniacaux.

Lorsque la végétation est abondante et vivace dans les marais, l'eau a une réaction acide.

Toutes sont *mauvaises* pour l'*alimentation* de l'homme. Elles peuvent rendre des *services dans l'industrie*, car elles sont souvent *peu chargées de substances* minérales.

**Eaux des mers.** — La composition des eaux des diverses mers varie avec la profondeur et la distance des côtes auxquelles on prélève l'échantillon dont on fait l'analyse. Elle varie aussi avec la situation géographique de la mer considérée. Ainsi, l'océan Pacifique, par 180° de longitude et 47° de latitude nord, possède une teneur particulièrement élevée en chlorures et en sulfates (1), l'eau ayant été recueillie à 3 mètres environ de la surface. En général, on peut dire que les terrains sur lesquels se trouvent des eaux leur cèdent des substances solubles, mais leur prennent leur ammoniaque.

L'acide carbonique fourni par les terres dissout le calcaire entraîné par les cours d'eau, ce qui explique pourquoi ceux-ci sont souvent riches en sels de calcium solubilisés. Les bicarbonates de fer, de magnésie et de manganèse étant peu stables, donnent naissance à des dépôts d'oxydes et de carbonates neutres de ces bases.

Certains microbes n'ont pas toujours tous les inconvénients que l'on pourrait croire, si l'eau qui les contient est conservée à l'abri de la lumière et du mouvement.

D'une manière générale, les impuretés principales des eaux sont :

Les matières insolubles en *suspension*, dont les *microbes* : certaines bactéries sont surtout à redouter dans les brasseries ;

Les sels de *chaux* (carbonates et phosphates, sulfates et chlorures) ;

Les sels de *manganèse* ;

Les sels de *fer*, et quelquefois ceux de l'aluminium ;

Les matières *organiques* ;

Les *azotates* de potasse et d'ammoniaque ;

L'oxygène et l'*acide carbonique* (dans certains cas spéciaux) ;

Les *acides libres* dont la silice (ces derniers sont rares).

## PROCÉDÉS EMPLOYÉS POUR PURIFIER LES EAUX

### Procédés physiques d'épuration.

**1° Décantation.** — Le *repos* seul ne suffit généralement pas pour séparer d'une eau les corps solides qu'elle renferme.

(1) C. Chabrié, *Bulletin de la Société française de minéralogie*. Pour la composition des eaux de la mer, voy. Wurtz, *Dict. de Chimie*, t. I, 2e partie, p. 1210.

Au bout de dix jours de repos, les eaux de la Garonne (Leupold) et du Rhône (Terme) ne sont pas limpides.

Le temps est encore plus long pour la Loire (Rabourdin).

Le repos se fait plus vite dans les réservoirs peu profonds (théories des couches très minces).

Il faut donc *faciliter la clarification.*

Pour l'eau de la Loire, on ajoute de 200 à 500 grammes d'alun par mètre cube (procédé utilisé en Chine).

Les *carbonates de chaux*, les *oxydes* de fer et l'alumine forment des *laques* avec les matières organiques et les entraînent.

On a quelquefois avantage à faire la précipitation en ajoutant la *totalité du réactif* à une partie de l'eau. La précipitation est plus rapide. On ajoute ensuite le reste de l'eau sur laquelle le premier précipité agit plus rapidement.

**2° Filtration.** — Pour l'*alimentation* des grandes villes, on préfère quelquefois *aller chercher* au loin les eaux de sources que de filtrer celles des rivières voisines. L'*industrie* choisit au contraire la filtration.

Les matières filtrantes sont : le sable, le grès pulvérisé, les scories, la ponce, le poil de vache, la laine, le crin, le coton, les copeaux ou fibres de bois ; les laines et cotons minéraux, l'amiante, les éponges malgré leur prix ; certains tissus de flanelle, de feutre ; les papiers végétaux, les plaques poreuses minérales ; certaines substances chimiques, telles que le carbonate de baryte, le fer en limaille, la chaux, l'oxyde de fer.

Ces derniers agissent chimiquement. Ces filtres ont un inconvénient ; c'est qu'il faut nettoyer souvent les surfaces qui s'encrassent. Cela est vrai surtout avec les éponges, qui de plus peuvent se putréfier.

Pour faire comprendre l'action des filtres, je citerai les expériences de A. Vancklyn et Th. Chapmann. Une eau contenant un précipité de carbonate de chaux en suspension est versée dans une boîte de bois dont la base a 88 centimètres carrés et la hauteur 50 centimètres. Cette caisse est divisée par vingt-quatre plaques horizontales de zinc percées chacune de six trous de 2 centimètres carrés placés sur le tour et ne se correspondant pas dans le sens vertical.

On a une seconde boîte semblable sans plaques de zinc.

Dans la première, l'eau met trente-cinq minutes à se clarifier ; dans la seconde, huit heures. Il ne faut pas dépasser la vitesse de 50 litres à l'heure. Avec des morceaux d'ardoise, on peut accélérer encore le temps ; on arrive à 68 litres à l'heure. Cela tient à ce que chaque couche qui se clarifie ne vient pas troubler la couche sous-jacente. Les choses se passent ainsi dans les filtres en sable plus ou moins fin.

Il est à remarquer qu'on a intérêt à ce que l'eau rencontre d'abord des graviers plus gros, puis du sable fin, afin que la section diminue avec le volume des impuretés.

Les cailloux déterminent aussi des chocs qui rassemblent le précipité comme on le fait avec un agitateur.

Enfin, ils attirent par leur masse les corps en suspension qui *viennent à leur contact*, ce qui explique pourquoi le filtre doit être formé de gros cailloux

dont la masse est grande et de sable dont le contact est plus intime pour les corpuscules très petits qui, restant éloignés des gros cailloux, ne seraient pas attirés par ceux-ci malgré leur masse considérable.

On peut opérer la filtration sous pression augmentée et sous pression diminuée (vide).

On peut combiner l'augmentation de pression sur la face d'entrée du filtre et la pression réduite sur la face opposée.

La vitesse dépend de la différence de ces pressions et de la perte de charge due à la résistance de la matière filtrante.

Pour les *filtres en terre cuite*, on peut *augmenter la pression* ; pour les *filtres à sable*, on *empêcherait* les effets de l'*adhérence* et de la *décantation* si la vitesse dépassait une certaine limite.

Lorsqu'un filtre à sable s'encrasse, on peut accroître sensiblement la vitesse sans inconvénient.

Les filtres à pression sont surtout employés dans l'industrie. On les nettoie souvent à l'aide de courants inverses.

Le charbon animal absorbe, d'après Leplay et Cuisinier :

1° Les matières visqueuses azotées ;

2° Les alcalis libres, les sels de chaux, les sels minéraux, plus ou moins selon leur nature (moins les chlorures que les phosphates, selon Walkhoff) ;

3° Les matières colorées.

D'après les expériences de Wancklyn et Chapmann, les matières albuminoïdes et les alcaloïdes sont détruits par le filtre en charbon (quinine, morphine, strychnine). J'ai observé que l'urée passe plus vite que l'albumine à travers les filtres en porcelaine et que l'albumine les traverse plus facilement que l'hémoglobine (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1890 et 1891).

D'après les expériences de Witt sur la Tamise, il est établi que le charbon enlève 17 fois plus de matières organiques que le sable et 140 fois plus de matières minérales. De plus, il filtre rapidement. L'oxygène, l'azote, l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré sont absorbés par le charbon, moins bien par le sable.

Les microbes sont retenus en grande partie par les filtres. Il est à remarquer que les *eaux d'égout* et d'usines *ne sont pas de bons milieux de culture* (travaux de Karlowski sur le bacille typhique).

L'*eau stérilisée* est au contraire *propre au développement des microbes*. Les eaux qui se déposent augmentent en microbes pendant *huit jours*, puis *diminuent* ; au bout de *six mois*, il n'y en a presque plus.

Le danger des filtres et des galeries filtrantes est l'encrassement qui peut provoquer le développement de colonies microbiennes.

Cependant, à Londres, on arrive, par la filtration des eaux combinée au séjour dans des réservoirs, à avoir de l'eau privée de 98 p. 100 de ses microbes.

Le chauffage et l'ébullition de l'eau tuent la plupart des microorganismes et précipitent les carbonates de chaux et de magnésie, la silice et l'alumine. Il suffit de la laisser se clarifier (sans prolonger le temps nécessaire pour éviter les redissolutions provoquées par l'acide carbonique dissous), de filtrer et d'aromatiser avec du thé par exemple dont le tannin précipite les matières

organiques. Il faut aérer, ce qui se fait spontanément et rapidement. Il y a économie de combustible, stérilisation plus parfaite et conservation des gaz dissous en cuisant sous pression à 120-150°.

3° **Distillation.** — La distillation donne une eau excellente pour l'industrie, mais qui peut être trop coûteuse (dix fois plus chère environ qu'une eau purifiée par un autre procédé).

Pour l'alimentation, elle est bonne si on enlève à l'eau son mauvais goût dû à la destruction des matières organiques par l'addition de un à deux millièmes de permanganate mis dans l'appareil distillatoire, ou par la filtration sur le charbon, et aussi si on lui ajoute $0^{gr},05$ de chlorure de sodium et $0^{gr},15$ de bicarbonate de chaux par litre.

L'eau des condensateurs des machines contient des graisses dont il faut les priver si l'on veut s'en servir pour alimenter les chaudières, ou n'employer que des *huiles neutres* provenant du pétrole afin d'éviter les corrosions par les acides gras.

4° **Congélation.** — L'eau chargée de sels, en se congelant, donne d'abord de la glace presque exempte de sels qui peut servir à l'alimentation (sauf au point de vue microbien) et aux usages industriels.

La glace retient plus les matières organiques que les substances minérales.

D'après les essais de M. Riche sur l'eau d'un étang des environs de Paris, l'eau de glace est mauvaise pour l'alimentation.

## Épuration ou correction chimique.

1° **Correction par les acides.** — On peut corriger une eau en ajoutant de l'acide chlorhydrique qui décompose les bicarbonates de chaux et de magnésie. Ce procédé a été employé quelquefois pour l'eau des machines à vapeur, mais l'acide chlorhydrique en excès et les chlorures produits sont nuisibles. Il est excellent pour les bains *de teinture* (Chevreul), pour le *mordançage de la laine en hyposulfite de soude*, pour *teinture en vert* artificiel, pour le *lavage des pâtes d'alizarine* précipitées à l'acide.

Il n'est pas praticable pour les eaux destinées au savonnage, parce que le chlorure de calcium gêne autant que le bicarbonate. On peut saturer l'excès de l'acide chlorhydrique par du carbonate de baryte, ce qui donne du chlorure de baryum. Ce dernier réagit sur le sulfate de chaux :

$$BaCl^2 + CaSO^4 = BaSO^4 + CaCl^2.$$

Mais le sulfate de baryte se dépose trop lentement à froid et encrasse les filtres à cause de sa finesse. A chaud, il ne se dépose pas encore instantanément, et puis le chauffage est coûteux. Enfin, l'acide chlorhydrique et le carbonate de baryte naturel réagissent lentement à froid. Le carbonate précipité venant des sucrateries et recalciné pour détruire les matières organiques serait préférable, mais alors le prix de la manipulation s'élève trop. On ne peut pas remplacer l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique, parce que les sulfates solubles sont dangereux. L'acide nitrique ne convient pas non plus.

2° **Hydrate de baryte et chlorure de baryum.** — Le procédé à l'hydrate a l'inconvénient de mettre en liberté de la chaux caustique, et si, pour éviter l'excès d'hydrate, on achève avec du chlorure de baryum (Kullmann), on a du chlorure de calcium nuisible pour les blanchisseries et du chlorure de magnésium nuisible pour les chaudières.

Voici les équations qui expriment les réactions auxquelles donne lieu ce procédé :

$$(CO^3H)^2Ca + Ba(OH)^2 = CO^3Ca + CO^3Ba + 2H^2O$$
$$SO^4Ca + Ba(OH)^2 = SO^4Ba + Ca(OH)^2$$
$$CO^3Ba + SO^4Ca = SO^4Ba + CO^3Ca$$
$$SO^4Ca + BaCl^2 = SO^4Ba + CaCl^2$$
$$SO^4Mg + BaCl^2 = SO^4Ba + MgCl^2$$

3° **Chlorure de baryum et chaux** (E. de Haen). — Le chlorure de baryum précipite le sulfate de chaux et donne du chlorure de calcium. La chaux précipite les bicarbonates de chaux et de magnésie. Tous ces sels de baryte ont l'inconvénient d'être coûteux à cause du poids atomique élevé du baryum qui rend nécessaire de prendre de grandes quantités de ces sels; la surveillance de la toxicité des sels de baryum complique leur emploi. Enfin, le dépôt paraît ne pas se faire très vite.

4° **Carbonate de baryte.** — Procédé proposé par Wurtz pour détruire le sulfate de chaux des eaux destinées aux chaudières; il a été perfectionné par Asselin, qui est l'auteur d'un procédé intéressant de purification par l'aluminate de baryte. Il pourrait n'être pas très coûteux, les sucrateries vendant le carbonate de baryte précipité 25 francs les 100 kilos lorsqu'il contient 60 à 80 p. 100 de produit pur, mais il exigerait l'agitation du milieu.

5° **Magnésie.** — Cette correction n'est applicable qu'aux générateurs à vapeur. On a :

$$(CO^3H)^2Ca + Mg(OH)^2 = CO^3Ca + CO^3Mg + 2H^2O$$
$$(CO^3H)^2Mg + Mg(OH)^2 = 2CO^3Mg + 2H^2O$$
$$SO^4Ca + CO^3Mg = CO^3Ca + SO^4Mg$$

Le dépôt de carbonate de magnésie ne se fait rapidement que vers 80°; s'il reste du bicarbonate de magnésie, il se décompose à chaud en donnant une poudre très fine qu'il est nécessaire de filtrer. Tout cela est coûteux.

Ce procédé a été employé en Allemagne par Bohling et Heyne.

6° **Oxalates alcalins.** — On devrait prendre l'oxalate de soude, qui est le moins cher des oxalates alcalins. Encore faudrait-il régénérer ce sel en traitant tout l'oxalate de chaux produit par le carbonate de soude, mais les industriels ne se sont pas soumis à ce supplément de manipulation. Les teinturiers emploient l'oxalate d'ammoniaque pour adoucir leurs eaux.

Les réactions relatives à ce procédé sont les suivantes :

$$(CO^3H)^2Ca + C^2O^4Na^2 = 2CO^3HNa + C^2O^4Ca$$
$$SO^4Ca + C^2O^4Na^2 = SO^4Na^2 + C^2O^4Ca$$
$$CaCl^2 + C^2O^4Na^2 = 2NaCl + C^2O^4Ca$$

Le bicarbonate de soude produit par la première réaction se décompose avant 70° en carbonate neutre qui donne lieu aux doubles décompositions, d'une part avec les sels de magnésie de l'eau à purifier, et d'autre part avec l'oxalate de chaux, ce qui régénère une partie de l'oxalate alcalin :

$$SO^4Mg + CO^3Na^2 = SO^4Na^2 + CO^3Mg$$
$$MgCl^2 + CO^3Na^2 = 2NaCl + CO^3Mg$$
$$C^2O^4Ca + CO^3Na^2 = C^2O^4Na^2 + CO^3Ca$$

7° **Carbonate de soude.** — Ce réactif a été employé par Kuhlmann en 1840, par Runge en 1846 et par Fresenius en 1853 pour corriger les eaux dures et séléniteuses. C'est une méthode excellente dont le seul inconvénient serait de fournir une eau légèrement alcaline dans le cas où elle serait destinée à l'alimentation, eau qui serait aussi un peu laxative.

Comme le carbonate de soude donne avec les bicarbonates de chaux et de magnésie du bicarbonate de soude qui se transforme en carbonate neutre sous l'influence de la chaleur, la quantité du carbonate à renouveler est seulement celle qui réagit sur les sulfates et chlorures terreux.

Les équations sont :

$$(CO^3H)^2Ca + CO^3Na^2 = CO^3Ca + (CO^3H)^2Na^2$$
$$SO^4Ca + CO^3Na^2 = CO^3Ca + SO^4Na^2$$
$$CaCl^2 + CO^3Na^2 = CO^3Ca + 2\,NaCl$$
$$SO^4Mg + CO^3Na^2 = CO^3Mg + SO^4Na^2$$
$$MgCl^2 + CO^3Na^2 = CO^3Mg + 2\,NaCl$$

8° **Silicates de soude et de potasse.** — En 1856, Van den Corput a proposé ce réactif qui précipite tous les sels de chaux et de magnésie alliés au carbonate de soude qui est appelé alors *composé hollandais* ; il donne une eau très pure après vingt-quatre heures (Buff et Vorsmann). Il est cependant peu employé.

9° **Chaux.** — C'est le procédé de Clark, utilisé à Londres. Son inconvénient serait de laisser de la chaux en excès nuisible pour l'alimentation. Il faudrait régler soigneusement le débit des robinets mettant en présence les quantités d'eau à traiter et celle du réactif (eau de chaux).

Tyndall a dit que l'eau ainsi purifiée est bleue et très limpide. Les Anglais l'apprécient beaucoup.

On peut hâter la décantation, rendue difficile par les produits organiques, par des coagulants alumineux ou ferriques.

C'est la purification la plus économique. En France, seule l'industrie l'emploie, mais pas l'alimentation ; elle n'améliore pas les eaux séléniteuses.

10° **Chaux et soude, ou chaux et carbonate de soude.** — On met insuffisamment de chaux pour précipiter les bicarbonates terreux. Alors la soude ajoutée donne des carbonates terreux qui se précipitent et du carbonate de soude qui précipite le sulfate de chaux.

11° **Chaux et baryte.** — La chaux précipite les carbonates, et la baryte précipite les sulfates. On a une eau qui peut être caustique et toxique.

12° **Aluns ou sels alumineux.** — Ce procédé n'est bon qu'avec de la chaux ou un alcali.

L'alun employé seul donne une eau acide et est coûteux ; il laisse intact le sulfate de chaux.

Avec l'aide du carbonate de soude et de la chaux, il donne de l'alumine, des sous-sels d'alumine insolubles et de l'aluminate de chaux qui englobent les précipités calcaires et magnésiens. L'alumine dissout les matières colorantes et les précipite en donnant des laques.

13° **Sels de fer.** — Il faut éviter un excès si on ne veut avoir une eau acide.

L'hydrate ferrique, d'après Péligot, le sulfate et le chlorure au maximum brûlent les matières oxydables et entraînent les matières organiques.

Ils agissent comme les composés de l'alumine, mais, de plus, ils oxydent.

14° **Fer.** — Le filtre de Bischof (qui est un perfectionnement de la méthode de Medlock) consiste en un filtre ordinaire grossier, puis en une couche de grains de fer, de peroxyde de manganèse naturel et enfin de sable fin. Il se forme, à cause de l'acide carbonique et de l'oxygène dissous, des carbonate et hydrate de fer qui brûlent et précipitent les matières organiques.

15° **Charbon.** — Le filtre prend les microbes, les sels métalliques, l'ammoniaque, les matières organiques.

Il serait excellent, mais il perd vite sa propriété absorbante et peut devenir alors dangereux parce que l'on compte sur lui.

On peut le faire précéder d'une épuration chimique à l'alun, ou à la chaux, ou au carbonate de soude ; mais c'est alors un procédé trop compliqué.

L'acide humique en dissolution précipite le carbonate de chaux ; le tannin fixe les sels de chaux. Certaines matières organiques sont purifiées dans les eaux calcaires (eaux noires douces, de l'Amérique).

16° **Purification des eaux par l'ozone.** — C'est le baron de Tindall qui a, le premier, entrepris de purifier les eaux par l'ozone. Ses résultats furent relatifs au traitement des eaux du vieux Rhin à Oudshoom près de Leyde, en 1893 ; ils furent satisfaisants.

Abraham et Marmier ont fait une étude méthodique de la question et ont appliqué leur procédé à une eau de Lille renfermant jusqu'à 4 000 bactéries. Roux, Calmette, Staes-Brame, Buisine et Bouriez ont contrôlé leurs expériences (1899).

Leur procédé consiste à faire passer l'eau contaminée à travers une colonne creuse en maçonnerie, remplie de matériaux en menus fragments. Pendant que l'eau traverse cette masse filtrante de haut en bas, le courant d'air ozonisé la parcourt de bas en haut. Le contact du gaz avec l'eau est alors assez long et assez intime pour que l'eau sorte convenablement stérilisée.

L'air qui est destiné à être ozonisé dans un appareil à courants alternatifs doit être préalablement séché par un passage dans l'acide sulfurique.

Les appareils producteurs d'ozone employés à cet effet, le détail de ce procédé très remarquable et les résultats obtenus en le mettant en usage sont exposés en détail dans une note qu'on trouvera à la fin de ce volume.

Siemens et Halske épurent partiellement l'eau de la Sprée à Martinikenfelde par ce procédé.

17° **Purification par le ferro-chlore.** — Ce procédé, dû à M. Duyk, chimiste au ministère des finances et des travaux publics de Belgique, consiste à traiter l'eau à purifier par un mélange d'hypochlorite alcalin ou alcalino-terreux et de peroxyde de fer.

L'eau du canal de Plasschendaële-Nieuport a été traitée par une dose de chlorure de chaux de 2 centigrammes par litre additionné d'une même quantité de perchlorure de fer ; une eau d'égout a été soumise à la dose de chlorure de chaux, 10 centigrammes par litre, et de sulfate ferrico-aluminique, 5 centigrammes par litre. Le contact demande dix à vingt minutes seulement, après quoi l'on peut décanter et filtrer. On obtient ainsi la destruction des organismes inférieurs, des toxines, de l'urée et de l'ammoniaque ; les sulfures et les nitrites sont peroxydés et certains acides organiques forment avec le fer des composés insolubles.

Wavelet a publié sur cette méthode des renseignements pleins d'intérêt (1).

## Emploi de la chaleur et d'agents chimiques.

Il faut presque toujours aider l'épuration chimique du secours des agents physiques. Ainsi :

1° La chaleur favorise les précipitations des composés suivants :

Oxalate de chaux ;

Sulfate de baryte ;

Carbonate de chaux.

Quelquefois la chaleur seule suffit à purifier.

2° La décantation suivie de filtration est presque toujours indispensable après la précipitation.

3° L'électrolyse oxyde les matières organiques et donne des oxydes avec les sels, lesquels oxydes précipitent les matières organiques.

Cette méthode est employée dans les eaux résiduelles.

Woolf décomposait par l'électrolyse une solution de sel marin produisant ainsi des hypochlorites antiseptiques. Webster prépare de l'alumine par l'électrolyse d'une eau, en employant des anodes en aluminium et des cathodes en zinc. L'alumine produite entraîne les impuretés.

## Correction des eaux dans les chaudières.

On peut se proposer :

1° D'empêcher autant que possible les dépôts adhérents dits incrustations et, pour cela, on peut employer les eaux de condensation de vapeur ; on peut prendre les eaux de pluie recueillies dans les citernes ; on peut éviter de chauffer à une température supérieure à 150° pour éviter le dépôt de sulfate de chaux, ne pas trop concentrer, et vider la chaudière lorsque l'eau commence à se concentrer.

(1) *Bull. Soc. chim. du nord de la France*, 1903, p. 161. Voy. aussi *Ibid.*, p. 190.

On peut mêler à l'eau de l'argile, du sable, du verre pilé qui divisent les dépôts et empêchent la cristallisation, ou des matières organiques telles que la dextrine, la pulpe de betterave, les rognures de pomme de terre qui empêchent l'adhérence, ou encore du tannin et des bois de teinture qui forment avec les terres des précipités, ou des rognures de fer et de zinc qui raclent les parois.

Toutes ces substances prennent de la place, ou provoquent des encrassements en étant plus ou moins entraînées par la vapeur, ou font mousser l'eau de la chaudière.

Le meilleur est d'ajouter *chaque jour* la quantité de carbonate de soude nécessaire, mais il faut alors chasser les dépôts terreux à l'aide de *débourbeurs* dont je décrirai un modèle.

2° De détruire les inscrustations faites. — Le badigeonnage des chaudières avec le goudron additionné d'un cinquième d'huile protège les surfaces et enlève les incrustations.

Le chlorhydrate d'ammoniaque donne avec les sels de chaux du chlorure de calcium et des sulfates et carbonates d'ammoniaque, mais le sulfate de chaux est peu attaqué.

La destruction des incrustations par ces procédés est longue. Il vaut mieux nettoyer plus rapidement.

3° Enfin, de purifier l'eau avant de la mettre dans les chaudières. C'est ce qui est préférable.

*Remarque.* — Les systèmes se basant sur la précipitation d'une partie des sels de chaux dans des *avant-chauffeurs* ne donnent pas de résultats très satisfaisants.

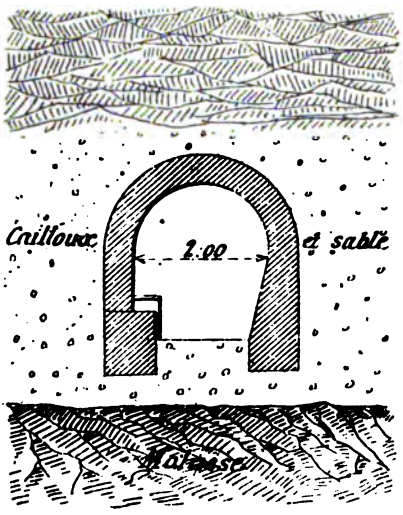



Fig. 100. — Galerie filtrante (d'après Delhôtel).

## Appareils destinés à la purification de l'eau.

Nous allons passer en revue les différents appareils utilisés pour purifier l'eau.

I. — *Galeries filtrantes* (en pierre sèche).

Celles de Toulouse sont établies parallèlement à la Garonne, dans la *couche des cailloux* (fig. 100).

On s'est arrangé pour que la partie supérieure de la galerie soit au-dessous de 1 mètre au moins des plus basses eaux du fleuve et que le radier soit à $1^m,50$ au-dessus de la nappe d'eau alimentant les puits et pouvant être souillée par les détritus de la ville.

Les galeries doivent toujours être en amont.

II. — Je signale le *filtre de Berlin* parce qu'il est beaucoup employé dans l'Europe centrale, mais il paraît établi que ces filtres ne donnent une eau

parfaitement limpide que lorsqu'ils sont chargés de limon, et alors ils laissent passer les bactéries qui ont eu le temps de faire des colonies dans le filtre.

Ces filtres sont généralement couverts.

Ils sont formés de couches successives (fig. 101). La première a une épaisseur de 0m,22 de morceaux de granite, la seconde de 0m,15 de gravier de la grosseur

Fig. 101. — Filtre de Berlin (d'après Delhôtel).

d'une noix, la troisième de 0m,16 de la grosseur d'un pois, la quatrième de 0m,08 de gros sable et la cinquième de 0m,60 de sable fin.

En 1875, 1 000 mètres cubes d'eau filtrée ont coûté 117 fr. 22.

Des machines apportent (fig. 102) l'eau en *p* aux filtres et à un réservoir A qui enverra l'eau aux filtres la nuit quand les machines ne marcheront pas.

L'eau entre en *d* dans les filtres, en sort en *g* et va en *i* dans le réservoir B où puisent des pompes qui répandent l'eau filtrée dans la ville.

La figure 101 ci-contre indique la coupe des filtres.

Les filtres, au nombre de quatre dans la figure 102, ont 27m,40 de large, 120 mètres de long ; les couches filtrantes ont 1m,20 à 1m,40 d'épaisseur.

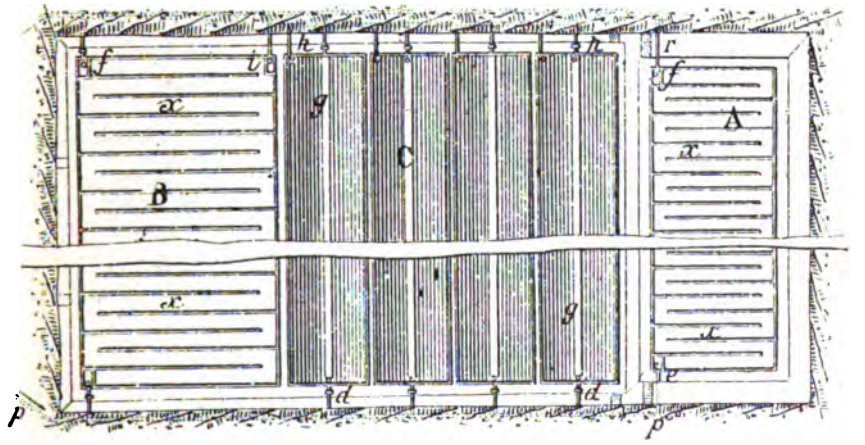



Fig. 102. — Coupe des filtres de Berlin (d'après Delhôtel).

La figure 103 indique la disposition des tuyaux qui réunissent les filtres aux tuyaux de pression.

III. — Dans les *fabriques anglaises*, l'eau traverse en descendant une couche de 0m,35 de sable fin, puis 5 centimètres de gros sable, 0m,15 de gravier et 0m,30 de pierres de la grosseur du poing. De là, elle passe dans les canaux collecteurs *aa* réunis dans une conduite générale *b* (fig. 104).

CC et *d* sont des tuyaux d'échappement d'air.

IV. — La *bougie Chamberland* est traversée par l'eau sous pression de l'extérieur à l'intérieur.

Le débit d'une bougie de 0m,20 de longueur et de 25 millimètres de diamètre est de trente litres par vingt-quatre heures sous une pression de deux atmosphères.

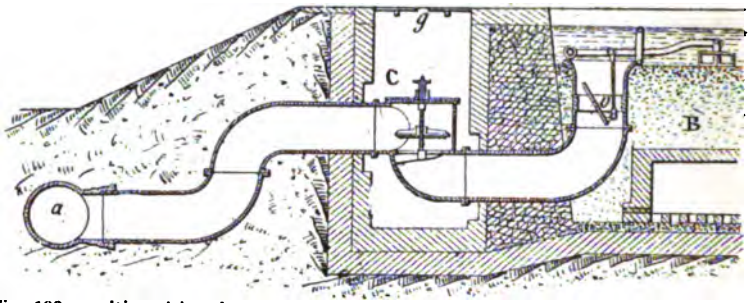



Fig. 103. — Disposition des tuyaux qui réunissent les filtres aux tuyaux de pression (d'après Delhôtel).

On peut gratter, brosser la bougie, la laver à l'eau bouillante, la traiter par l'acide chlorhydrique et par le feu.

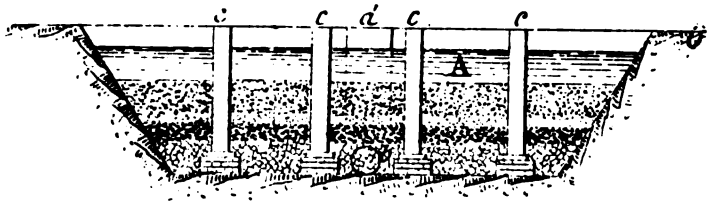



Fig. 104. — Filtre des fabriques anglaises (d'après Delhôtel).

La figure représente un système de vingt et une bougies. C'est un *filtre industriel* (fig. 105).

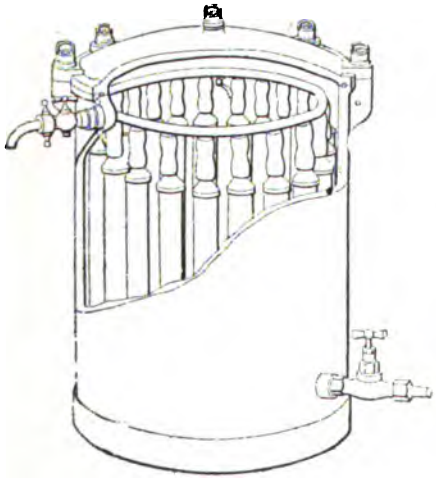


Fig. 105. — Filtre Chamberland (d'après Delhôtel).

Toutes les bougies sont réunies par de petits tubes de caoutchouc à un collecteur en étain.

L'eau arrive par en bas, traverse les bougies, le collecteur et sort par le robinet du haut.

Un pareil filtre donne 1 000 litres en vingt-quatre heures sous deux atmosphères.

Dans le filtre Mallié, l'eau circule de l'intérieur à l'extérieur.

Enfin, M. Garros a fabriqué des filtres en porcelaine d'amiante qui paraissent préférables à ceux de porcelaine (1).

V. — Les *filtres-presse* sont très employés dans l'industrie. Ils peuvent servir à la purification des eaux, bien que pour ce cas cet appareil soit coûteux

(1) F. Garros, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CXIII, 1901.

et présente l'inconvénient d'exiger une pression élevée pour bien fonctionner.

Il a l'avantage d'avoir une grande surface, puisqu'un filtre de vingt-cinq plateaux de 1m,50 de côté possède une surface filtrante supérieure à 100 mètres carrés (Voy. la figure et la description à propos des appareils généraux, fig. 25-29).

VI. — Dans les usines on emploie quelquefois, pour purifier l'eau, la distillation (Voy. fig. 57).

VII. — Pour purifier l'eau destinée aux chaudières, on peut prendre l'appareil Howatson, qui est employé dans les fabriques de produits pharmaceutiques

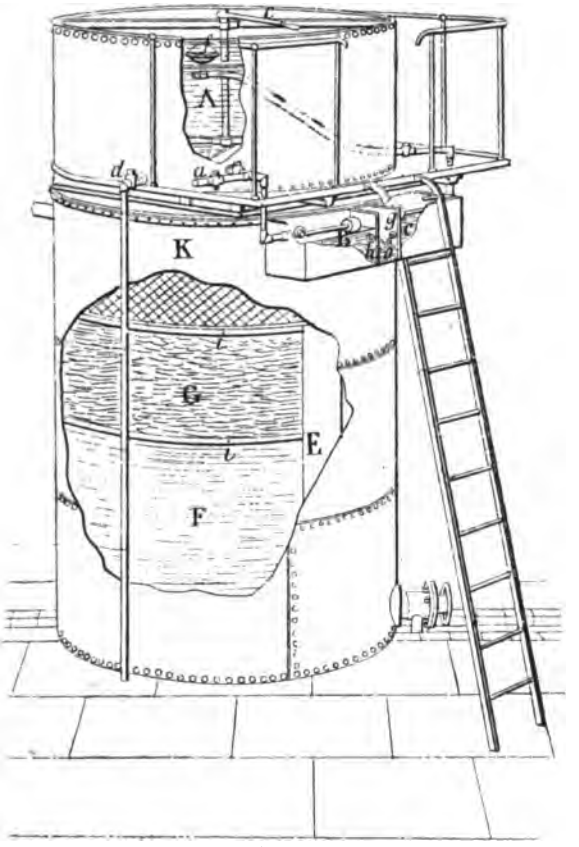



Fig. 106. — Appareil Howatson.

(Adrian) et dans l'administration des postes (appareils à tubes pneumatiques).

C'est un appareil à décantation continue et à préparation manuelle de réactif (fig. 106).

En A, on mélange de l'eau, de la chaux vive, puis du carbonate de soude en proportions convenables. On brasse vigoureusement le liquide, on le laisse déposer, puis on le fait écouler, par un robinet réglé, dans le bac *c*.

En B l'eau à épurer arrive par un robinet réglé.

Le liquide épurateur préparé dans A, et l'eau à purifier, se rencontrent dans la case O qui est le mélangeur, puis le liquide résultant s'écoule par le tuyau E en F où, pendant son mouvement ascensionnel, il est décanté.

L'eau traverse en G un filtre de paille de bois qui ne s'encrasse pas vite à cause de la décantation qui s'est faite en F.

L'eau met trois heures pour parcourir toute la hauteur de l'appareil.

En *a*, arrive l'eau.

En K, l'eau épurée reste en réserve.

*d* est le tuyau de vidange du récipient dans lequel se prépare le mélange épurateur.

VIII. *Épurateur-échauffeur de Delhôtel.* — Cet appareil permet, avec une machine de 10 chevaux, d'échauffer à 100° et d'épurer, non seulement

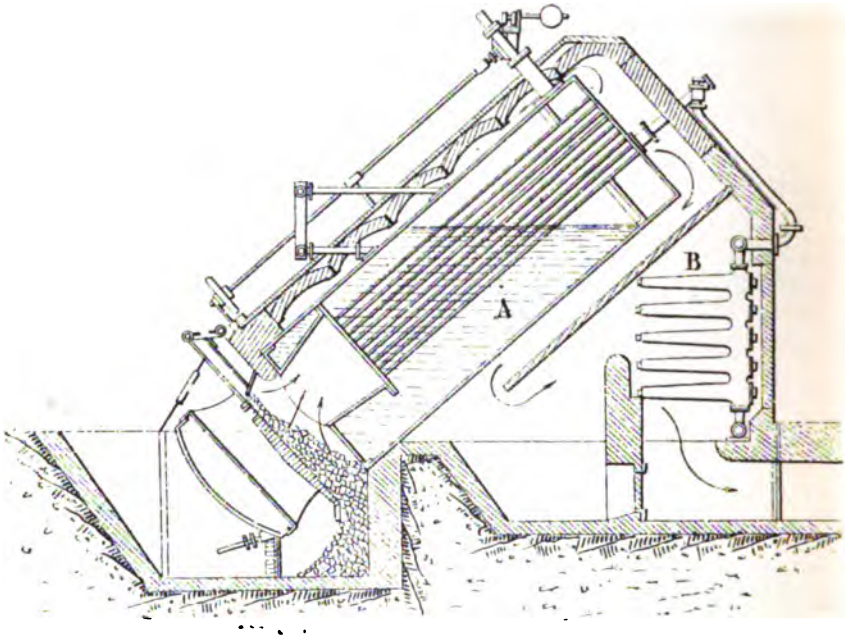



Fig. 107. — Avant-chauffeur Sulzer (d'après Delhôtel).

l'eau destinée à être transformée en vapeur dans cet appareil, mais encore l'eau destinée à fournir la vapeur à une machine de 40 à 50 chevaux. Son nettoyage est facile.

La *vapeur d'échappement* de la machine passe dans un faisceau tubulaire dans lequel elle perd sa vitesse, et laisse déposer la graisse qu'elle a entraînée. Ce dépôt est évacué.

Cette vapeur passe autour de plateaux qu'elle échauffe.

L'eau à purifier attaque le réactif d'autant plus que son niveau est plus élevé dans l'appareil, niveau qu'on règle avec des robinets.

L'eau chargée de réactif ($CO^3Na^2$) coule dans une nochère puis circule sur des plateaux où elle s'échauffe (ce qui favorise le dépôt du carbonate de chaux provenant de l'action du carbonate de soude sur le sulfate de chaux), puis va se reposer dans un réservoir d'où une pompe la prend.

Un système de robinets et de flotteurs rend le fonctionnement automatique.

IX. *Avant chauffeur Sulzer.* — La chaudière A est tubulaire (fig. 107).

Les gaz traversent les tubes, circulent autour de la chaudière, abandonnent une partie de leur chaleur à un avant-chauffeur B formé d'un faisceau de tuyaux de fonte munis de bouchons permettant le nettoyage intérieur.

A l'intérieur de l'avant-chauffeur, la température n'arrive pas à 100°; il en résulte que le sulfate de chaux ne se précipite pas et que le carbonate de chaux se dépose lentement et prend alors la forme cristalline. La paroi s'incruste à l'intérieur, se couvre de suie à l'extérieur et sa conductibilité ne devient plus assez efficace pour justifier la dépense de l'avant-chauffeur, les frais de son nettoyage, la place qu'il prend, etc.

X. *Appareil épurateur-débourbeur de Solvay.* — Un *débourbeur* est un appareil qui sert à extraire de la chaudière, à mesure de leur production, les

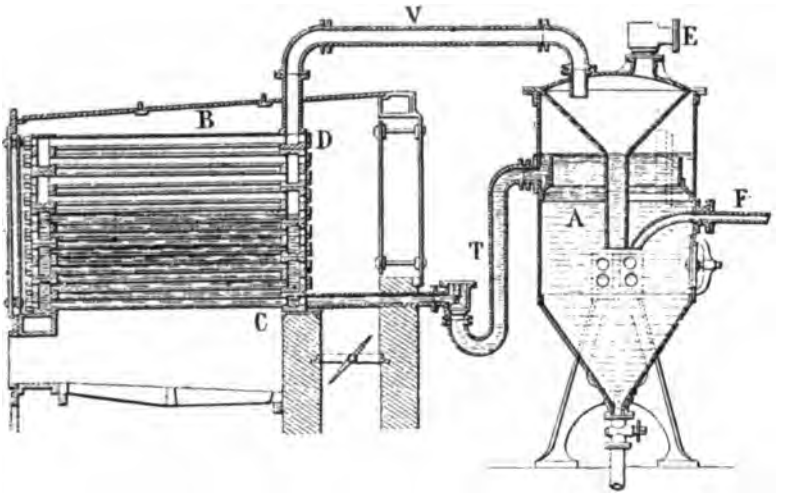



Fig. 108. — Débourbeur Solvay (d'après Delhôtel).

boues qui s'y forment sous l'influence de l'élévation de la température ou de l'évaporation (fig. 108).

L'alimentation d'eau est en F. L'eau déborde en A (espace annulaire), elle arrive par T à la chaudière BCD; elle y est transformée en vapeur et eau chaude, arrive en V, puis dans l'entonnoir au-dessus de A.

Là, l'eau se condense et se mêle chaude à l'eau froide venant de F et laisse déposer ses boues. La vapeur non condensée va en E.

XI. *Appareil Desrumaux.* — Il a ceci de particulier que l'eau arrive, *d'une part*, pour subir l'action des réactifs en solution en A et G, et puis une décantation *per descensum* puis *per ascensum* en M et P, et, *d'autre part*, dans un récipient où elle est mêlée à de la chaux en J, avec laquelle elle fait de l'eau de chaux; et c'est cette eau de chaux faite continuellement par l'eau elle-même, qui retourne se mêler à la première partie de l'eau pour l'additionner de chaux en proportion convenable (fig. 109).

Enfin, il est remarquable que c'est la *première partie de l'eau* qui actionne l'agitateur J par la roue E qui mêle la seconde partie de l'eau avec la chaux pour faire l'eau de chaux.

Pour finir, faisons remarquer le décantateur en hélice qui est ingénieux.

Cet appareil a donné d'excellents résultats. Une eau d'une usine des Moulineaux qui marque 92° hydrotimétriques (dont 32° pour les bases alcalines + 60° dus aux sulfates et chlorures de chaux et de magnésie) marque 12° après épuration.

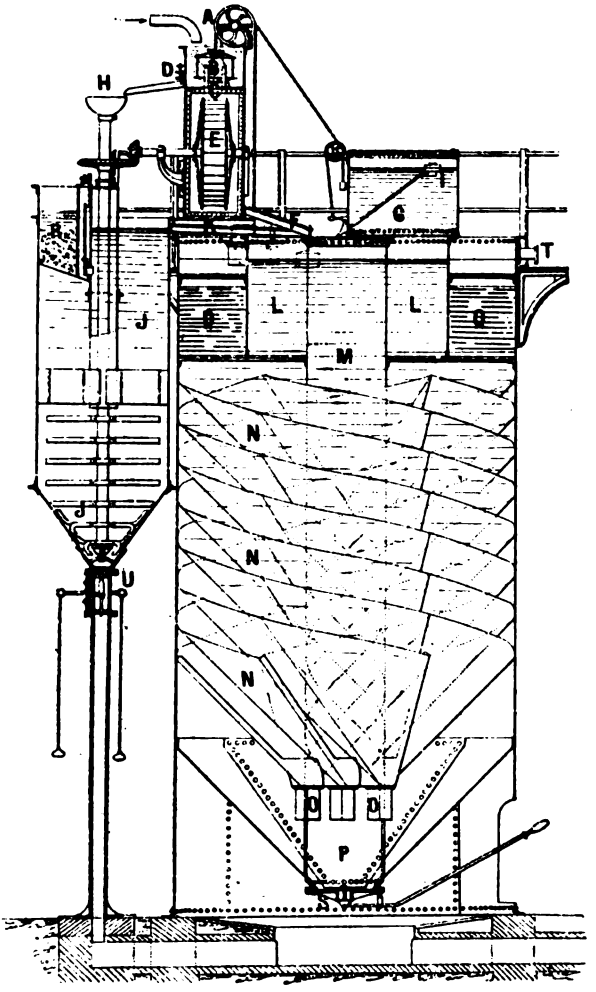



Fig. 109. — Appareil Desrumaux.

Ici, on a pris de 19 p. 100 d'eau de chaux saturée et 450 grammes de carbonate de soude à 92 à 95 p. 100 par mètre cube.

Il ne faut pas pousser plus loin la purification. Pour avoir 3° ou 4° hydrotimétriques, il faut trop alcaliniser l'eau qui alors attaque les chaudières. La même eau traitée par un avant-chauffeur donne seulement une eau marquant 32°.

## Inconvénients de l'impureté des eaux.

**Usages domestiques.** — L'eau d'alimentation de l'homme doit être fraîche, limpide, sans odeur, presque sans saveur (ni salée, ni douceâtre), aérée, sans

former de grumeaux avec le savon et exempte de matières organiques.

Une eau légèrement calcaire peut être bonne pour les indigents (dont la nourriture est insuffisante) et pour les enfants. Relativement aux sulfates calculés en $CaSO^4$, les limites sont 0,008 à 0,051 par litre. L'eau est dite pure si la proportion de $CaSO^4$ est inférieure à 0,008.

Les proportions acceptables de bicarbonate de chaux par litre sont comprises entre $0^{gr},50$ et $0^{gr},92$.

Les chlorures doivent être compris entre $0^{gr},003$ et $0^{gr},025$ (il ne doit pas y avoir de chlorure de calcium).

Les eaux siliceuses nuisent à la conservation des dents. Certaines eaux non microbiennes, mais contenant des matières organiques, peuvent être bonnes (*aquas nigras* excellentes).

D'après les mémoires de M. Brouardel pour l'eau de Seine, Mosny pour l'eau de Vienne, de Freycinet pour l'eau des casernes, relativement à la fièvre typhoïde, et de Koch, Marey, Brouardel relativement au choléra, il est hors de doute que la présence des microbes dans les eaux constitue une source de maladies.

**Usages industriels.** — Ici, il faut examiner quelques industries.

1° LAVAGE DES LAINES. — Il comprend deux opérations : le dessuintage et le dégraissage.

Le premier est un lavage à l'eau tiède, pour dissoudre les éléments solubles dont le résidu d'évaporation est le salin de potasse.

Le deuxième s'opère au moyen du savon. L'excès de calcaire est ici particulièrement nuisible.

Par suite de la formation des savons calcaires, on emploie inutilement 1 kilogramme de savon par 10 degrés hydrométriques et par mètre cube d'eau.

On a calculé que certains peignages importants du Nord perdent 1000 à 2000 kilos de savon par jour ; de plus, les savons calcaires s'attachant à la fibre et forment une matière poisseuse qui n'est éliminée qu'incomplètement et qui nuit à la teinture.

La purification faite en ajoutant du carbonate de soude et un excès de savon ne donne pas de bons résultats.

Enfin le *lavage* simple avec une eau calcaire après le passage à savon, même suivi d'un dégorgeage énergique, donne des savons calcaires à l'intérieur de la fibre qui gênent beaucoup.

2° BLANCHISSERIES, LAVOIRS, BAINS. — Les eaux calcaires avec les fils et les toiles présentent les mêmes inconvénients qu'avec les laines.

Les eaux salées dissolvent mal le savon, donc sont mauvaises. Les matières en suspension nuisent à la production de beaux blancs. On combat insuffisamment leurs effets par les bleus d'azurage.

3° APPRÊTS, TEINTURERIES, TOILES PEINTES. — Les *pièces mal dégraissées* aux savons calcaires prennent, en magasin, une *odeur de rance* désagréable pour les apprêteurs.

Pour les *teintureries*, l'eau *pure* est nécessaire pour la *teinture en cochenille*, pour les teintures en nuances claire, pour les rinçages sur soie pour nuances claires, mais non pour l'alunage.

Les sels de fer rendent les eaux impropres à la teinture et à l'impression en nuances claires.

On a remarqué que les *eaux troubles* ne permettent pas aux teinturiers d'obtenir de *beaux blancs*. Ainsi, à Lyon, les eaux du Rhône ne valent pas les eaux des puits pour la teinturerie.

4° Fabriques de matières colorantes, de laques, d'extraits de bois, de produits chimiques. — Les impuretés nuisent à divers points de vue :

*a*. Parce que les grandes quantités d'eau nécessaires à l'extractien des couleurs sont ensuite évaporées et que le résidu salin devient gênant en ternissant les couleurs.

*b*. Parce que les sels précipitent certaines substances colorantes telles que l'alizarine et la purpurine. Les eaux calcaires sont nécessaires pour la teinture en garance (Haussmann, 1791). Il se forme des laques de couleurs brillantes.

5° Papeteries. — Les sels calcaires précipitent une partie de l'alun, ce qui est coûteux, mais pas nuisible.

Le fer est à redouter dans la fabrication des papiers blancs qu'il colore ; il change la teinte des papiers de nuances claires.

6° Tanneries, mégisseries, chamoiseries. — Les *eaux calcaires* s'opposent à l'*enlèvement de la chaux* par l'eau dans les peaux pelanées à la chaux ; les *eaux ferrugineuses* donnent avec les matières organiques des précipités *bruns adhérents*.

7° Savonneries. — La chaux et la magnésie entraînent une perte d'alcalis dans la fabrication des lessives.

Les eaux salées s'opposent à l'empâtage ; elles ne pourraient servir que pour le relargage.

8° Sucreries, raffineries. — Le *calcaire se combine au noir* et diminue sa puissance absorbante. Les eaux de diffusion une fois concentrées donneront un résidu qui nuira à la cristallisation, si elles sont riches en substances dissoutes. — Il faut éviter d'introduire des sels pour en précipiter certains autres. Ici tout sel nuit, puisqu'il diminue le pouvoir des osmomètres pour extraire les sels des mélasses.

9° Distilleries. — Les incrustations dans les réfrigérants les recouvrent d'une couche peu conductrice, d'où trois inconvénients :

*a*. Temps passé à nettoyer les surfaces réfrigérantes ;

*b*. Détérioration des appareils coûteux (en cuivre) par cette opération ;

*c*. Difficulté de conduire une réfrigération quand les surfaces changent de pouvoir refroidissant : les incrustations ont une conductibilité de 1,5 à 25, celle du cuivre étant 100.

Enfin, pour le coupage des alcools, une eau impure ou non corrigée nuit au goût et à la limpidité.

10° Fabriques de glace et d'eaux gazeuses. — Il faut que les eaux soient stérilisées avant d'être congelées, car la congélation ne tue pas les *microbes*, qui conservent leur vitalité.

Il faut éviter les substances organiques qui trop souvent existent dans les siphons d'eau de Selz et qui, avec l'acide carbonique, dissolvent le plomb des étains plombifères employés et donnent un précipité d'hydrocarbonate de plomb dans les siphons.

11° Brasseries. — Les sels de *chaux* et de *magnésie* précipitent les substances albumineuses et nuisent à l'opération du maltage.

Les bactéries redoutées du brasseur sont :

Le *Crenothrix Kulmiana* rencontré dans les eaux riches en substances organiques ;

La *Beggiatoa alba*, champignon des eaux séléniteuses, avec lesquelles elle donne par réduction des sulfhydrates odorants ;

La *Sarcina* de la bière de Pasteur, introduite par les céréales et qui sûrit et trouble la bière.

12° Conduites et réservoirs d'eau. — Les *corps en suspension* nuisent à *toutes les conduites* ; les *corps en dissolution* ne sont à redouter que pour les *conduites métalliques*.

a. *Conduites en fonte.* — L'eau distillée et surtout l'eau chargée d'azotate de potasse et mieux d'ammoniaque, attaquent les tuyaux. Ceci a été prouvé par les expériences de Kersting sur les eaux de la Duna. Le carbonate de soude et surtout la chaux s'opposent à cette attaque en alcalinisant.

On trouve des tubercules formés de $FeO, Fe^2O^3, CO^2, SiO^2$ avec du graphite, lorsque l'eau est aérée et salée (Payen). Cela peut avoir lieu dans des eaux alcalines.

La rouille se forme dans les conduites alternativement vides et pleines.

b. *Conduites en fer.* — Elles sont plus attaquables que celles en fonte. L'attaque a lieu aussi bien avec de l'eau pure.

L'érosion s'effectue avec une grande régularité et le temps de la destruction peut être prévu dix ans à l'avance (Dumas).

Pour l'alimentation, l'oxyde de fer produit n'a que des avantages. Il précipite les microbes (Péligot).

Il y a danger d'enduire les réservoirs avec du minium, à cause des intoxications. Le goudron vaut mieux.

c. *Conduites en plomb.* — L'eau pure attaque les conduites de plomb quelquefois même plus que des eaux quelconques. Les carbonates alcalins et alcalino-terreux favorisent cette action. La plupart des sulfates agissent de même seulement à forte dose ; à dose faible, ils protègent. Le sulfate de chaux protège toujours ; celui de magnésie est plus actif que l'eau pure. Les nitrates de potasse et d'ammoniaque sont très nuisibles ; le chlorure de sodium l'est moins que l'eau aérée seule.

Les matières organiques favorisent l'attaque. Cela montre que la composition des eaux est importante dans l'attaque du plomb. Les eaux de Londres sont mauvaises pour le plomb ; aussi, les conduites d'eau n'y sont plus faites de ce métal ; il en est de même à Munich, à Vienne, à Stockholm, etc.

d. *Conduites en ciment.* — Au bout de quelques jours, l'eau n'enlève plus de chaux à la conduite ; les bicarbonates de chaux de l'eau se dissocient, déposent leur carbonate neutre, de sorte que l'eau qui sort des 131 kilomètres de la conduite de la Dhuys marque 20°,5 hydrotimétriques, alors qu'à l'entrée elle marque 23°.

e. *Conduites en bois.* — On emploie le chêne, l'orme, l'aulne.

Ces conduites pourrissent, ou bien il faut les enduire de goudron, ce qui a l'inconvénient d'être coûteux et de donner de l'odeur.

*Influence de la nature des surfaces des tuyaux sur le débit des conduites.* — Indépendamment de la réduction de la section due aux décompositions des sels minéraux entre eux et de celle due aux dépôts formés par l'action des microbes (*Crenothrix Kulmiana* et *Cladothrix dichotoma*) qui obstruent quelquefois les canalisations, l'influence de la substance de la paroi intervient dans le débit des tuyaux, de telle sorte que la formule de Prony n'est pas très exacte.

Elle est (1) :

$$v = \sqrt{0{,}0062 + 2871{,}44\,\frac{Dj}{4}} - 0{,}025.$$

Elle n'est juste que pour les conduites *de fonte récemment nettoyées* et pour les conduites de plomb de $0^m{,}014$ à $0^m{,}410$ de diamètre.

Pour le *fer enduit de bitume*, il faut multiplier le $v$ de Prony par $\frac{4}{3}$ (Darcy).

Pour les tuyaux de *petit diamètre* et pour des vitesses inférieures à $0^m{,}10$ on a (Darcy) :

$$\frac{Dj}{2} = a'v + b'v^2$$

et pour des tuyaux *recouverts de dépôt* (Girard) :

$$\frac{Dj}{2} = b_1 v^2.$$

$b_1$ dépend de la nature du tuyau (on le détermine par l'expérience).

## Alimentation des générateurs à vapeur.

**Dépôts.** — Ils proviennent : 1° des matières en suspension dont on a trouvé les proportions suivantes : de 7 grammes à 117 grammes par mètre cube dans la Seine en 1853, 17 grammes dans le Rhin, $1^{kg}{,}600$ dans le Nil, 5 kilos dans le fleuve Jaune.

2° Des sels en dissolution. Parmi ceux-ci, ceux de la chaux paraissent être moins à redouter que ceux de la magnésie qui forment une poudre légère, isolante avec les corps gras qui empêchent l'eau de mouiller la paroi ; puis tout à coup, le savon étant brûlé, il se produit une petite explosion et un refroidissement des parties métalliques. Cela détériore les chaudières. Le savon calcaire ne peut *à lui seul* provoquer ces accidents (Delaunay et Hétet).

Les écumes recouvrant l'eau (matières grasses) flottent à la surface, provoquent une ébullition tumultueuse et des soubresauts.

**Incrustations.** — Les sels très solubles n'ont d'autre inconvénient que d'élever le point d'ébullition. Les incrustations sont surtout formées de sulfate et de carbonate de chaux, d'hydrate de magnésie, d'oxyde de fer, d'alumine et de substances organiques.

Formation des incrustations (d'après M. Cousté). — Les bicarbonates de

(1) D = diamètre intérieur de la conduite ; $j$ = pente par mètre ; $v$ = vitesse d'écoulement.

chaux et de magnésie sont décomposés déjà à 60° et d'autant plus vite que la température est plus grande. Si cela se fait lentement, le dépôt est cristallisé et très dur; autrement, il est pulvérulent.

Le sulfate de chaux se dépose ensuite d'autant moins cristallin que la précipitation est plus rapide. C'est ce sel cristallisé en longues aiguilles qui donne des incrustations dures. Le peu de carbonate de chaux dissous dans l'eau se dépose ensuite et s'ajoute au précédent pour donner des incrustations très dures.

A 150°, le sulfate et le carbonate de chaux sont insolubles. On a remarqué que dans les incrustations dures, le carbonate de chaux était sous la forme d'aragonite.

L'aspect, la couleur des incrustations varient. Elles contiennent quelquefois des graisses.

Il est intéressant de se faire une idée de l'épaisseur atteinte par des incrustations. Prenons pour exemple ce que peut fournir l'eau de Seine.

Soit une chaudière consommant 1000 kilogrammes de charbon par jour.

Elle produit 8000 kilogrammes de vapeur et reçoit en incrustations :

$$8000 \times 0^{gr},26 = 2 \text{ kilos par jour.}$$

Donc 2 k. $\times$ 30 = 60 kilogrammes par mois, et 60 $\times$ 12 = 720 kilogrammes par an.

On voit quelle énorme epaisseur pourraient atteindre les incrustations d'une chaudière mal entretenue et alimentée par l'eau de la Seine.

Les inconvénients des incrustations sont de divers ordres.

La paroi de la chaudière devient trop épaisse. Le rendement peut diminuer de moitié. On cite une usine du nord qui faisait faire le nettoyage tous les huit jours.

Ou bien, on force le feu, et on arrive à dépenser 40 p. 100 de trop de combustible pour les chaudières ordinaires, 22 p. 100 pour les locomotives, 65 p. 100 sur les navires. De plus, le métal de la chaudière est chauffé au rouge : il se fend, ou il est brûlé par les gaz oxydants ou sulfurants, ou l'inscrustation se détache; alors, l'eau arrive près de la tôle surchauffée. Il en résulte la production d'un volume de vapeur énorme qui, prenant naissance rapidement, peut être la cause d'explosions.

**Corrosions.** — Elles peuvent être produites :

1° *Par le chlorure de magnésium.* — En présence de l'eau, on a : $MgCl^2 + H^2O = MgO + 2\,HCl$ et l'acide formé attaque le fer. Dans les dépôts, le chlorure de magnésium donne du chlorure de fer aux dépens de la substance de la chaudière.

2° *Par l'oxygène et l'acide carbonique.* — Je citerai les expériences de Scheurer-Kestner et de Meunier-Dollfus.

*a*. Une barre de fer polie mise dans l'eau bouillie n'est pas altérée.

*b*. La même barre mise dans une *eau calcaire* contenant de l'oxygène et de l'acide carbonique fournit un mélange d'oxyde de fer et de carbonate terreux. Le carbonate terreux retarde l'oxydation.

*c*. Une barre identique placée dans une eau oxygénée, mais sans calcaire, est altérée tant qu'il y a de l'oxygène, pas après.

D'après les expériences de *Crau-Calvert*, professeur à Manchester, l'oxygène et l'acide carbonique secs n'altèrent pas le fer; s'ils sont humides, l'attaque est rapide. On a de l'oxyde et du carbonate de fer. L'eau de Manchester contenant ces gaz attaque; la même eau débarrassée de ces gaz n'attaque plus. Ces faits expliquent les nombreux cas de détérioration observés par Delhôtel, auteur du traité sur l'épuration des eaux à qui j'ai fait de si nombreux emprunts, et par d'autres savants.

3° *Par les graisses.* — Les graisses provenant des condenseurs entrent dans les chaudières. Là, elles sont saponifiées; les acides gras donnent des savons calcaires; la chaleur les décompose, l'acide oléique en particulier est mis en liberté; il attaque le fer en donnant un oléate; l'oléate est décomposé en oxyde de fer et acide oléique qui attaque une nouvelle quantité de fer, d'où destruction.

4° *Par les acides.* — Les eaux sulfureuses et sulfuriques naturelles ne peuvent être employées. Le tannin, qui sert de désincrustant, est corrosif (Léo Vignon).

## EAUX RÉSIDUAIRES

### Eaux résiduaires de l'industrie.

Les eaux des puits des mines de houille sont riches en sels, et possèdent une odeur nauséabonde. Elles tuent les poissons et sont irritantes pour l'homme (urticaires, eczémas, etc.).

Les eaux des fabriques des minerais de plomb et d'arsenic ont causé des intoxications.

L'industrie du lavage du kaolin donne des eaux argileuses qui sont malpropres et comblent le lit des rivières.

Les eaux des brasseries, quand elles arrivent à la rivière, ne sont pas nuisibles. Elles donnent cependant une algue, le *Ptomitus niveus*, qui par sa décomposition provoque une odeur désagréable.

Les résidus des distilleries de mélasses sont utilisés pour la fabrication de la potasse, de la méthylamine et des engrais.

La méthylamine convertie en chlorure de méthyle sert dans la fabrication de la glace (1), en médecine et dans la fabrication des matières colorantes.

La composition de la vinasse de mélasse est, d'après Stammer :

| | |
|---|---|
| Eau | 90,9 |
| Matières organiques | 5,3 |
| Cendres | 3,0 |
| Azote | 0,38 |
| Potasse | 1,30 |
| | 100.88 |

et, d'après Girard et Müntz :

| | |
|---|---|
| Azote | 1,5 à 3,0 |
| Acide phosphorique | 0,1 à 0,2 |
| Potasse | 1,8 à 9,0 |

(1) Nous parlerons des substances réfrigérantes $CH^3Cl$, $CO^2$, air liquide, $SO^2$, etc., dans une autre partie de l'ouvrage.

Dans la *sucrerie*, il y a plusieurs sortes d'eaux comme résidus :

1° Eaux de lavage des betteraves qui ne contiennent que des débris de betteraves et de la terre. On les laisse déposer, puis le liquide décanté ne contient plus rien ;

2° Eaux de diffusion ;

3° Eaux de presses à cossettes ;

4° Eaux du laveur à acide carbonique (très peu abondantes) ;

5° Eaux de condensation des évaporateurs (pures, mais chaudes) ;

6° Eaux de lavage du noir.

Nous verrons l'emploi de ces eaux en sucrerie.

Les eaux des féculeries contiennent de l'alcool ordinaire, de l'alcool propylique normal et de l'alcool butylique. Ces deux derniers fournissent par oxydation les acides correspondants : propionique et butyrique.

Les matières organiques en suspension se décomposent et empoisonnent les animaux et les plantes des rivières.

Le rouissage du *lin* et du *chanvre*, qui se fait par circulation de l'eau d'une rivière dans des bacs contenant ces végétaux, fournit une eau qui tue les poissons et provoque les fièvres intermittentes.

Les eaux de Roubaix et de Tourcoing en été sont épouvantables. On ne peut même plus s'en servir pour arroser.

Les eaux de dessuintage des laines sont des eaux savonneuses en fermentation putride, car on fait souvent bouillir les laines avec de l'urine pour les dégraisser. Près des barrages de l'Helpe mineure, à Fourmies, l'eau se couvrait d'une écume noire sur laquelle les oiseaux marchaient facilement.

On peut utiliser ces eaux comme engrais, non directement, car les graisses encrasseraient le sol, mais après un traitement. Celui de M. Griffin consiste à concentrer les eaux et à les mélanger avec 20 p. 100 de phosphate acide de chaux pulvérisé. On évapore l'eau par ébullition. La pâte comprimée laisse couler la graisse et le résidu est un bon engrais (phosphates et carbonates de chaux, azote, fer, potasse, soude et quelques chlorures).

En Allemagne, on a imposé aux usines des laines le traitement de leurs eaux résiduaires.

A Molmerspach, on les fait passer dans des bassins munis de chicanes où elles se décantent ; ensuite, on ajoute 0,3 à 0,5 p. 100 du volume des eaux en acide sulfurique à 52° ou 60° Baumé, puis on lance un jet de vapeur.

Les graisses surnagent. On les filtre sur des toiles de coco. Ces graisses fondues sont vendues, c'est la *suintine*.

Les eaux troubles sont additionnées de kiéserite, des sels de Stassfurth et de chaux. Il se forme un dépôt de savon calcaire qui, desséché, sert de matière première pour faire du gaz d'éclairage. L'eau peut alors être envoyée à la rivière.

Les eaux des lavoirs sont beaucoup plus impures que les eaux d'égout. Elles contiennent 26 millions de bactéries par mètre cube au lieu de 6 millions pour celles d'égout.

Les eaux des bains des teinturiers peuvent être le siège de fermentations microbiennes. Elles peuvent contenir des matières minérales toxiques (arsenic, antimoine, de l'émétique), des matières organiques toxiques (brun Bismarck qui tue les animaux). Elles peuvent provoquer des maladies éruptives.

### Eaux des villes.

Les villes rejettent dans les fleuves des quantités d'eau des égouts, et, en aval d'une grande ville, aucun être vivant ne peut prospérer. Plus loin la vie redevient possible par suite du dépôt des boues; mais c'est une purification spontanée à laquelle il ne faut pas ajouter trop de confiance, car si une tempête vient à remuer les eaux du fleuve, il redevient un foyer de putréfaction.

Pour les eaux de la Seine, entre Corbeil, Paris et Rouen, Girard et Bordas ont vu qu'il y a parallélisme entre les quantités des microbes et de la matière organique et que la quantité d'oxygène dissous est inversement proportionnelle aux quantités précédentes de matières organiques et de microbes.

En Angleterre, une commission a déclaré que les villes industrielles ne pourraient rejeter (sans les purifier) les eaux contenant :

1° Plus de 3 parties de matières minérales ou 1 partie de matières organiques (en suspension) pour 100000 parties d'eau;

2° (En solution) plus de 2 parties en poids de carbone organique ou 0,03 en poids de substances azotées pour 100000 parties de liquide;

3° Tout liquide coloré sous une épaisseur de $2^{cm},5$ au jour;

4° Tout liquide contenant plus de 2 parties d'un métal autre que *Ca*, *Mg*, *K*, *Na*, sur 100000 parties d'eau;

5° Tout liquide contenant en solution ou en suspension plus de 0,05 d'arsenic métallique pour 100000 parties de liquide;

6° Tout liquide qui, après avoir été acidulé par l'acide sulfurique, contient 1 partie de chlore libre sur 100000 parties;

7° Tout liquide contenant plus d'une partie de soufre sous la forme d'hydrogène sulfuré ou de sulfure soluble;

8° Tout liquide plus alcalin qu'une solution de soude à 1 p. 1000;

9° Tout liquide plus acide que de l'acide chlorhydrique à 2 p. 1000.

## PROCÉDÉS POUR SE DÉBARRASSER DES EAUX DES VILLES

On peut irriguer le sol avec les eaux d'égout : 100000 à 200000 mètres cubes à l'hectare. C'est ce que l'on fait dans les prairies à Edimbourg et dans la culture maraîchère à Gennevilliers.

### Procédés d'irrigation.

1° *Méthode des ados.* — Le terrain est disposé par des planches en toits aplatis. L'eau arrive sur des crêtes, s'écoule dans des rigoles et s'en va dans un canal d'évacuation.

2° *Méthode par déversement.* — L'eau arrive le long de rigoles horizontales, déborde ces rigoles, inonde le sol intermédiaire et sort par un *canal.*

3° *Méthode par infiltration.* — Le sol plat est divisé en rigoles parallèles. L'eau les remplit sans les déborder, puis s'infiltre dans le sol et est remplacée par une eau nouvelle envoyée dans les rigoles.

4° *Méthode par submersion.* — Employée seulement pour les prairies, les rizières et la destruction du phylloxéra.

Lorsqu'une prairie a été trop longtemps irriguée par des eaux d'égoût riches en chlorure de sodium, on change la culture. On y met des betteraves qui absorbent les sels de soude, par exemple.

Les rendements de l'irrigation sont très avantageux. A Gennevilliers, on obtient à l'hectare : des choux jusqu'à 140 000 kilogrammes, des betteraves 120 000 kilogrammes, des pommes de terre 40 000 kilogrammes. La production double environ.

On a affirmé que les microbes ne vivaient pas dans l'eau de Gennevilliers. Tout le monde n'en est pas convaincu et, si quelques microbes passaient dans les fruits que l'on vend, on voit quel fléau en pourrait résulter. Aussi, depuis l'arrêté ministériel du 14 mars 1902, on a défendu de vendre les légumes et fruits recueillis sur les terrains d'épandage pour être consommés sans avoir été cuits.

On a proposé d'évacuer par chemin de fer, en vases clos, loin des villes, les matières de vidanges. Cela a toujours été mal accepté par les campagnes et paraît peu pratique.

## Autres procédés.

On a proposé de comburer les résidus solides et d'utiliser la chaleur produite pour évaporer l'eau des eaux résiduelles. Les résidus ainsi calcinés donnent des sels ammoniacaux et des goudrons qui peuvent servir.

On a même utilisé les ordures des villes comme combustibles pour actionner des moteurs (à Edimbourg et même à Paris).

En Angleterre, on brûle ainsi les détritus provenant de 6 millions d'habitants de villes dans 570 fours incinérateurs. A Berlin, en 1894, on incinérait 200 000 kilogrammes d'ordures par semaine. A Paris, on a essayé dans le X$^{e}$ arrondissement ; je ne sais pas si les résultats ont donné toute satisfaction.

Lorsque l'on veut purifier des eaux résiduaires, on peut se proposer ou bien de les employer comme engrais en les solidifiant par évaporation, ou en les précipitant par l'addition d'une matière absorbante.

Pour l'évaporation on emploie :

1° Des bassins peu profonds à l'air libre ;

2° L'évaporation dans le vide ; on se sert de l'appareil Egrot ou de l'appareil Adrian ;

3° Les bâtiments de graduation (Voy. plus loin à propos des eaux des salines).

La congélation sert pour la préparation des extraits pharmaceutiques, mais pas pour concentrer les eaux résiduaires.

Préparations spéciales. — D'abord on peut laisser fermenter les matières fécales dans des citernes et les additionner d'eau. On a l'*engrais flamand.*

La *poudrette* est faite en laissant reposer les matières fécales, en décantant le liquide et en laissant se dessécher la matière solide qui est la *poudrette* (Voy. Guichard, p. 354).

Pour la précipitation, on emploie :

1° Les réactifs chimiques entraînant les microbes ;

2° L'électrolyse;

3° Les antiseptiques;

4° Le traitement bactérien.

Comme procédés chimiques on a préconisé :

1° La *chaux* qui dégage l'ammoniaque et sature les acides. Elle n'empêch pas les fermentations ultérieures;

2° Le perchlorure de fer avec de la dolomie (carbonate double de chau et de magnésie) et un sulfure alcalin. C'est le procédé Oppermann.

La magnésie a l'avantage sur la chaux de ne pas dégager d'ammoniaque Les sels de fer oxydent bien les matières organiques ;

3° *Procédé Lookwook :* sulfate de fer, puis chaux. Le procédé Bérenger e Stringl est analogue;

4° Le *procédé Le Châtelier* consiste à employer le perchlorure de fer avec la chaux ou la magnésie ;

5° *Procédé des pyrites de Buisine.*

Le sulfate est produit par l'acide sulfurique chaud réagissant sur des résidu de pyrite.

On aurait, si on l'appliquait à Paris, 0 fr.005 (1/2 centime) à dépenser e sulfate de fer par mètre cube d'eau d'égout;

6° M. Le Châtelier a proposé le mélange de sels d'alumine et de fer pou Paris. Les résultats ont été bons, mais pas encore parfaits;

7° Le procédé Howatson consiste dans une combinaison d'appareils brevetés composés de décanteurs, filtres dégrossisseurs et filtres finisseurs. Le produi chimique et la matière oxydante employés sont le Ferozone et le Polarite fabriqués en Angleterre par l' « International Water and Sewage Purificatio Company Limited ».

*Ferozone.* — Ce nom est l'appellation commerciale d'un corps qui est prépar de différentes manières, suivant la composition et la nature des eaux d'égout

Voici les analyses de trois échantillons, par M. Vuaflart, chimiste en che du laboratoire départemental de Boulogne-sur-Mer, et M. le Dr Arthur Angell au laboratoire de Southampton :

| | A | B |
|---|---|---|
| Sulfate de protoxyde de fer, anhydre..... | 1,33 | 0,80 |
| Sulfate de sesquioxyde de fer, anhydre..... | 1,00 | 0,05 |
| Sulfate d'alumine, anhydre ..... | 36,29 | 30,18 |
| Partie insoluble (y compris un peu de carbone). | 32,40 | 26,56 |
| Humidité et indosé..... | 28,98 | 42,46 |
| | 100,00 | 100,00 |

| | C | |
|---|---|---|
| Sulfate d'alumine ..... | 69,00 | 85,1 p. 100 soluble. |
| Sulfate ferreux..... | 10,50 | |
| Sulfate ferrique..... | 5,60 | |
| Oxyde ferrique..... | 12,50 | 14,9 p. 100 insoluble. |
| Alumine et silice..... | 2,40 | |
| | 100,00 | |

Ce corps est employé avec succès à la désinfection de l'eau d'égout et à la précipitation des matières solides qu'elle contient. C'est un produit peu coû-

teux, dont la supériorité est reconnue au point de vue de l'efficacité de la précipitation et de la désinfection recherchées quand il s'agit de purifier des eaux d'égout. Le ferozone est riche en sels d'alumine et en sels de fer à l'état ferreux ou ferrique. Les sels solubles qu'il contient produisent une précipitation rapide des matières solides en suspension et attaquent la constitution moléculaire de la partie des matières organiques en solution que ne peut séparer la précipitation ordinaire. Ils modifient la constitution des matières putrescibles de manière à en assurer l'oxydation ultérieure, par leur filtration à travers le polarite, et l'on est toujours maître de régler complètement cette oxydation. La boue précipitée est plus riche en ammoniaque que celle produite par les procédés à la chaux ou autres, et a, par conséquent, une valeur plus grande comme agent de fertilisation.

*Polarite.* — Ce nom est donné dans le commerce à un corps employé avec succès pour filtrer l'eau d'égout préalablement traitée par le ferozone, et en compléter la purification en séparant la matière putrescible en dissolution. Voici l'analyse du polarite :

| | |
|---|---|
| Oxyde de fer magnétique | 54 |
| Silice | 25 |
| Chaux | 2 |
| Alumine | 6 |
| Magnésie | 7 |
| Alcalis | 6 |

Le polarite est une substance noire, dure et très poreuse, insoluble et inoxydable dans l'eau et pratiquement inusable. C'est un désinfectant et un décolorant puissant, en vertu de l'oxygène retenu dans ses pores microscopiques. Il purifie les eaux polluées, en oxydant les matières organiques en dissolution dans ces eaux et déjà partiellement attaquées, et en transformant ces matières en corps inorganiques et salins non nuisibles. L'effet du polarite est probablement dû, dans ce cas, à une force particulière appelée « force catalytique » par Berzélius, qui la considérait comme la manifestation d'un pouvoir électrique différent de l'action ordinaire de l'électricité. Mitscherlitz appelle « substances de contact » les substances qui agissent comme le polarite, et « action chimique ou combinaison par contact » le mode d'action de ces substances. Les termes de « catalysis » et d' « action par contact » sont appliqués aux actions chimiques dans lesquelles la combinaison de deux corps, ou la décomposition d'un composé, sont produites par l'intervention d'une substance telle que le polarite, qui ne montre pas de tendance à se combiner avec l'un des corps considérés, et n'est aucunement affecté par les transformations qui se produisent. C'est de cette manière que la force catalytique du polarite oxyde les matières organiques dangereuses en dissolution dans l'eau d'égout, en les rendant inoffensives.

Pendant leur passage dans le polarite, les liquides souillés sont divisés, pour ainsi dire, en brouillard dont chaque molécule est soumise à une action chimique.

Ce système de filtration est basé sur l'observation des phénomènes qui se produisent dans la terre naturelle, c'est-à-dire l'épuration biologique ; il a cet avantage d'occuper un emplacement très restreint, et d'utiliser une matière

filtrante composée de corps insolubles, formant un milieu dans lequel le fer ment nitrique, agent épurateur qui prolifère naturellement dans le sol, s développe avec une grande intensité.

Pour encourager le développement de ces microbes nitrificateurs, il faut une source abondante d'oxygène, laquelle est fournie par le polarite. Le renouvel lement de cet oxygène s'obtient en vidant complètement un filtre à polarite de l'eau qu'il renferme, et en laissant l'air traverser la matière filtrante.

Il ne faut pas croire que, dans une matière filtrante, une quantité équiva lente d'oxyde de fer doive produire des effets égaux, au point de vue de la purification, à ceux du polarite. Il n'en est pas ainsi. La mousse de platine, par exemple, ne contient pas d'oxyde de fer, ce qui ne l'empêche pas d'être l'agent d'oxydation le plus puissant que l'on connaisse, son prix énorme étant le principal obstacle à son emploi en pratique.

L'efficacité d'un corps, au point de vue de la purification, dépend entièrement, d'après Howatson, de son état physique, de sa structure poreuse et de sa durabilité ; et ces propriétés, par contre, dépendent de la formation originelle et de la structure de la matière première, mais non de sa composition minérale ; c'est ainsi que l'oxyde de fer magnétique a été employé par les chimistes du gouvernement britannique en concurrence avec le polarite, pour les eaux du Nil, et n'a produit aucune amélioration de ces eaux, tandis que le polarite les améliorait dans l'énorme proportion de 80 à 85 p. 100.

Cette efficacité d'un agent de filtration au point de vue de la désinfection, de la décoloration et de la purification, dépend encore et surtout de son aptitude à retenir l'oxygène. L'efficacité parfaitement prouvée du polarite a conduit des savants et des hygiénistes à en recommander l'usage. Il n'entre rien de nuisible dans sa composition, et il est préparé spécialement par un procédé breveté. Son efficacité comme agent de purification des eaux polluées est merveilleuse, d'après son auteur, et sa durée illimitée. Les couches filtrantes de polarite, aux usines de purification d'eaux d'égout d'Acton et Hendon, sont maintenant aussi bonnes et aussi efficaces après avoir servi constamment depuis 1887, que si elles venaient d'être posées.

La moyenne de la quantité d'eaux d'égout captées dans les villes anglaises pourvues de leur assainissement complet est de 160 litres par habitant et par jour, lesquels renferment environ 178 grammes de tourteaux, soit 107 grammes d'engrais sec.

La valeur des tourteaux obtenus est également variable selon que les localités où ils sont produits sont plus ou moins industrielles.

Dans la plupart des cas, leur valeur égale le prix d'entretien ; dans certains autres, elle dépasse ce prix, de sorte qu'une municipalité percevant une taxe d'assainissement égale à la taxe ordinaire de vidange aurait chaque année comme bénéfice sur les dépenses d'épuration une somme sensiblement égale à la taxe imposée.

*Épuration d'un volume peu important d'eaux d'égout par le procédé Howatson.* — Le procédé consiste à mélanger à l'eau résiduaire, au fur et à mesure de son arrivée à l'appareil, le produit appelé *ferozone*.

Le mélange opéré et la décantation du précipité formé terminée, l'eau est

passée au travers de filtres dégrossisseurs, qui, en l'aérant, retiennent les parties en suspension qui auraient pu être entraînées.

Cette eau dégrossie, claire, arrive alors au filtre à polarite, qu'elle traverse pour s'écouler ensuite totalement épurée, claire et limpide.

Les boues résultant de la décantation sont captées dans le décanteur même et en pleine marche, sans arrêt aucun, et ne sont pas en contact direct avec l'atmosphère.

L'eau à épurer arrivant en A se déverse dans le bac B, où elle se mélange en proportions déterminées à une solution de ferozone contenue dans le petit bac plombé F, et qui la désinfecte immédiatement (fig. 110).

De B, le mélange arrive dans le bac décanteur C. Ce réservoir, circulaire,

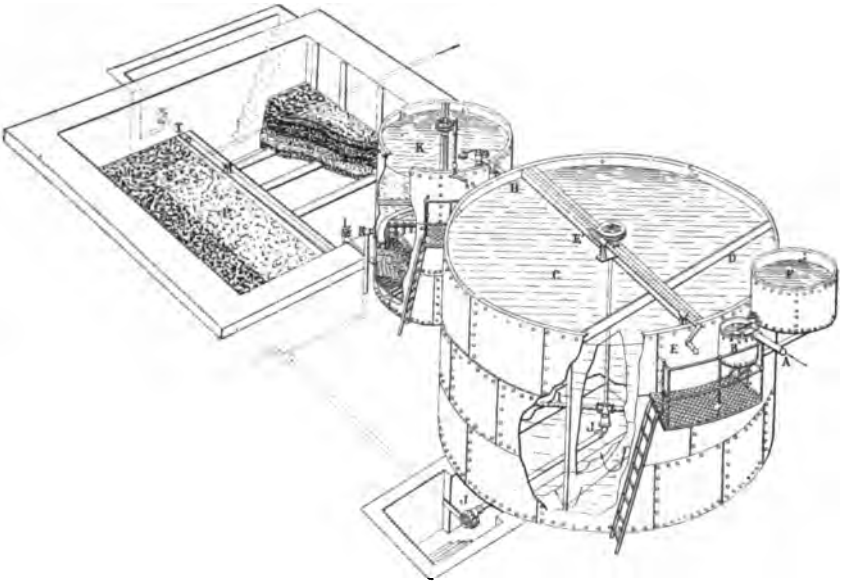


Fig. 110. — Appareil de Howatson pour l'épuration des eaux par le ferozone.

est divisé en deux parties inégales par une cloison étanche D, dont le haut affleure le dessus du réservoir, et dont le bas, parallèle au fond du décanteur, s'arrête à une certaine distance de celui-ci. Le mélange se déverse dans le petit compartiment du bac C et descend à la partie inférieure de ce bac pour, passant sous la cloison D, remonter très lentement sur toute la surface du grand compartiment, et ressortir en H.

C'est pendant le mouvement de descente que s'opère l'action du réactif et l'agglomération du précipité gélatineux formé, qui, au fur et à mesure que l'eau approche du fond, devient plus dense.

Lorsque l'eau commence à remonter dans le plus grand compartiment, ce précipité, plus lourd qu'elle, reste sur le fond, où il se répand. Ce dépôt est du reste facilité par la partie insoluble du réactif qui l'entraîne, faisant une espèce de collage, et l'eau qui se déverse en H ne contient qu'une très faible quantité de matières en suspension.

La captation des boues déposées sur le fond du décanteur se fait au moyen du dispositif E, E', I, J, J.

I est un tube, fermé aux deux extrémités, en deux partie accordées au centre du réservoir sur un *T* en fonte dont la branche verticale passe au travers du fond du réservoir dans une douille J, qui fait joint avec ce fond au-dessous.

Les deux parties réunies du tube I ont une longueur un peu inférieure au diamètre du décanteur, et ce tube est placé parallèlement au fond, suivant un de ses diamètres, à une faible distance de celui-ci. La génératrice inférieure est percée d'un certain nombre de trous assez rapprochés, dont la somme des sections est égale à la section du tube I. Enfin, le *T* en fonte, qui reçoit les deux parties du tube I, et qui est guidé en bas dans la douille dont nous avons parlé, est fixé sur un arbre vertical placé dans l'axe du décanteur, guidé également à sa partie supérieure, et sur lequel est calée une roue de vis mise en marche par la vis sans fin E' et la manivelle E, de la plate-forme.

La douille J se continue par un coude et un tuyau horizontal terminé par un robinet.

D'après ce que nous venons de décrire, si nous ouvrons le robinet terminant cette conduite J, le contenu du réservoir C passera au dehors par cette tuyauterie, mais les trous de I ne peuvent évacuer que les boues déposées sur le fond; donc, si nous mettons en mouvement la manivelle E, et, par suite, les roues et vis E', l'arbre vertical et le tube I, celui-ci se déplacera sur le fond du décanteur, horizontalement, autour de l'axe, et dans ce mouvement les trous percés sous ce tube feront évacuer les dépôts réunis sur toute la surface.

Lorsque ces dépôts sont complètement enlevés, et que, au lieu de boue, c'est de l'eau claire que le robinet J fournit, on ferme ce robinet et on arrête le mouvement du tube I.

On peut aussi faire arriver le mélange d'eau et de réactif près du fond du décanteur C, extérieurement à celui-ci, par un tube de gros diamètre, vertical et un coude, prenant sous le mélangeur B. Dans ce cas, la cloison D est supprimée, le petit compartiment du décanteur est remplacé par le tube extérieur, et l'eau, en se décantant, remonte sur toute la surface du réservoir.

L'eau décantée sortant en H se déverse sur le filtre dégrossisseur K, d'où elle sort par la tuyauterie L, claire, ne contenant plus aucune matière en suspension.

Les dépôts provenant du lavage de ce filtre K peuvent être réunis à la sortie des boues du bassin de décantation.

Enfin, l'eau ainsi dégrossie arrive au filtre à polarite P. C'est dans le passage de l'eau au travers de ce filtre que, par l'action de l'oxygène polarisé dans la couche filtrante spéciale, les matières organiques restantes sont transformées comme à travers les couches aérées perméables du sol le mieux approprié.

L'eau sort parfaitement limpide, et peut être écoulée dans n'importe quel cours d'eau, même de très faible importance.

Le polarite est placé dans la couche filtrante entre deux lits de silex de grosseurs différentes, celui du bas reposant sur un drainage formé par des

tuyaux demi-cylindriques placés latéralement et communiquant avec un drain central longitudinal correspondant au robinet de sortie. Les jonctions des drains sont étanches, et l'eau filtrée s'échappe par des orifices de 4 à 5 millimètres, placés de chaque côté des drains près du radier des filtres.

Les filtres à polarite, vu l'état de l'eau qui y arrive, peuvent fonctionner pendant très longtemps sans être nettoyés. Dans les installations de peu d'importance, le nettoyage s'opère par un lavage de la surface. L'eau provenant de ce lavage se déverse dans une rigole M, et est évacuée au dehors par une tuyauterie T.

Ce procédé nécessite des appareils coûteux et le remplacement de la matière de contact.

*Épuration par électrolyse.* — L'électrolyse, dans l'appareil Hermite par exemple, consiste en plusieurs opérations :

1° Décantation des eaux d'égout;

2° Saturation des eaux par l'acide carbonique;

3° Electrolyse de la solution. Il se produit au pôle positif un composé oxy-

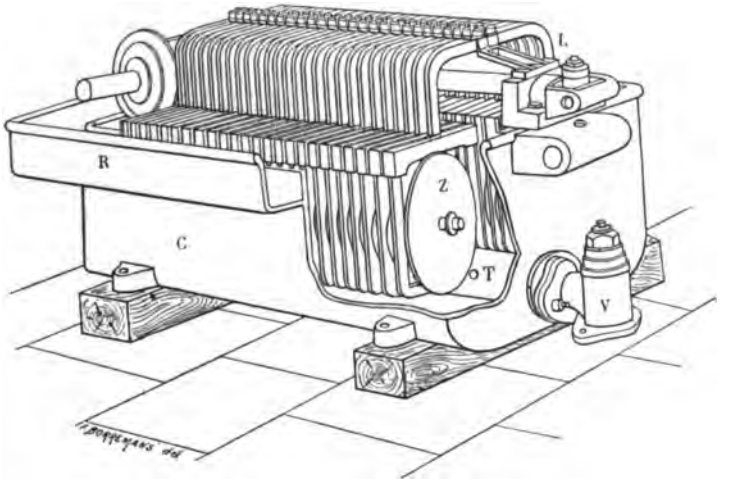



Fig. 111. — Electrolyseur Hermite (d'après Gall, *Dict. de Chim. de Würtz*, 2e suppl.).

C, cuve en fonte galvanisée servant de voltamètre ; T, tube perforé amenant le liquide R, rebord formant canal d'évacuation ; Z, cathodes en zinc ; L, conducteur en plomb ; V, robinet de vidange.

géné du chlore, et au pôle négatif un précipité d'oxydes qui entraîne les matières organiques.

Lorsque l'on se propose de traiter les matières résiduaires par les antiseptiques, on peut employer le procédé Suvern qui consiste à ajouter de la chaux, du goudron et du chlorure de magnésium, ou bien le procédé Mac Dougall, dans lequel on se sert de phénate de chaux et de sulfate de magnésie.

**Récapitulation des résultats obtenus dans les diverses analyses** (procédé Howatson).

(Les résultats sont exprimés en milligrammes et par litre d'eau.)

| | I ÉCHANTILLONS du 8 mai. | | II ÉCHANTILLONS du 9 mai. | | III ÉCHANTILLONS du 11 mai. | | IV ÉCHANTILLONS du 14 mai. | | V ÉCHANTILLONS du 17 mai. | | VI ÉCHANTILLONS du 21 mai. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Avant. | Après. | Avant. | Après. | Avant. | Après. | Avant. | Après. | Avant. | Après. | Avant. | Après. |
| Évaluation de la matière organique en oxygène. Solution acide... | 125,0 | 62,5 | 2000,0 | 50,0 | 1500,0 | 25,0 | 85,0 | 12,5 | 70,0 | 10,0 | 70,0 | 6,25 |
| Évaluation de la matière organique en oxygène. Solution alcaline. | 175,0 | 125,0 | 1750,0 | 75,0 | 1250,0 | 100,0 | 65,0 | 25,0 | 55,0 | 22,5 | 65,0 | 15,0 |
| Évaluation de la matière organique en acide oxalique $C^2O^4H^2 + 2H^2O$ Solution acide... | 985,0 | 492,5 | 15760,0 | 394,0 | 11820,0 | 197,0 | 669,8 | 98,5 | 551,6 | 78,8 | 551,6 | 49,25 |
| Évaluation de la matière organique en acide oxalique $C^2O^4H^2 + 2H^2O$ Solution alcaline. | 1379,0 | 985,0 | 13790,0 | 591,0 | 9850,0 | 788,0 | 512,2 | 197,0 | 433,4 | 177,3 | 512,2 | 118,20 |
| Ammoniaque et sels ammoniacaux, en Az.... | 10,33 | 1,78 | 11,9 | 1,91 | 5,6 | 0,98 | 22,4 | 3,0 | 5,85 | 0,95 | 2,38 | 0,24 |
| Azote albuminoïde, en Az..... | 13,19 | 1,65 | 98,0 | 2,82 | 30,24 | 1,60 | 31,8 | 1,4 | 15,93 | 1,70 | 16,53 | 1,14 |
| Azote organique total, à la grille..... | 59,50 | 5,07 | 285,0 | 9,90 | 61,26 | 13,27 | 135,75 | 15,75 | 53,20 | 5,35 | 37,20 | 2,03 |
| Nitrites, en acide nitreux $AzO^2H$..... | traces. | 0 | traces. | 1,5 | traces. | 5,0 | traces. | 6,2 | traces. | 2,50 | traces. | traces. |
| Nitrates, en acide nitrique $AzO^3H$..... | 0 | traces. | 0 | 1,3 | 0 | 5,0 | 0 | 5,0 | 0 | 7,75 | 5,0 | 8,50 |
| Acide sulfurique, en $SO^3$..... | 162,0 | 243,0 | 93,0 | 265,0 | 130,0 | 316,0 | » | » | » | » | » | » |
| Chlore, en Cl..... | 145,6 | 131,7 | 134,7 | 126,2 | 127,5 | 109,30 | 108,0 | 109,2 | 116,5 | 111,7 | 123,2 | 121,4 |
| Degré alcalimétrique, en $CO^3Na^2$..... | 572,4 | 206,3 | 774,4 | 167,4 | 531,4 | 281,89 | 432,0 | 183,6 | 594,0 | 183,6 | 572,4 | 199,8 |
| Résidu à 110 degrés ..... | 1200,0 | 1080,0 | 7740,0 | 1220,0 | 2480,0 | 1100,0 | 1060,0 | 920,0 | 1180,0 | 1000,0 | 1160,0 | 980,0 |
| Résidu après calcination..... | 760,0 | 780,0 | 2300,0 | 800,0 | 940,0 | 700,0 | 660,0 | 580,0 | 700,0 | 680,0 | 700,0 | 680,0 |
| Perte au rouge..... | 440,0 | 300,0 | 5440,0 | 420,0 | 1540,0 | 400,0 | 400,0 | 340,0 | 480,0 | 320,0 | 460,0 | 300,0 |
| Nombre de germes aérobies par centimètre cube d'eau..... | 39 321 600 | 195 000 | 1 204 547 400 | 230 400 | 130 021 100 | 200 600 | 7 931 875 | 208 480 | 10 746 650 | 49 470 | 4 505 600 | 43 320 |

**Mise en charge des appareils le 8 mai. — 1er prélèvement 5 heures après.**

*Traitement bactérien des eaux résiduaires ou procéde par fosses septiques et lits filtrants.* —Tous les procédés destinés à débarrasser les villes de leurs eaux d'égout ont leurs inconvénients et celui de l'épandage employé par la ville de Paris ne serait pas exempt de toute critique, même s'il fonctionnait normalement, c'est-à-dire en emportant la totalité des eaux d'égout hors de la Seine. Une simple visite à l'embouchure du grand collecteur à Clichy prouve qu'une importante fraction des eaux d'égout est écoulée dans la Seine directement.

Or, la résolution du problème de l'épuration des eaux des villes et des usines est rendue plus urgente depuis la promulgation de la loi française sur la pro-

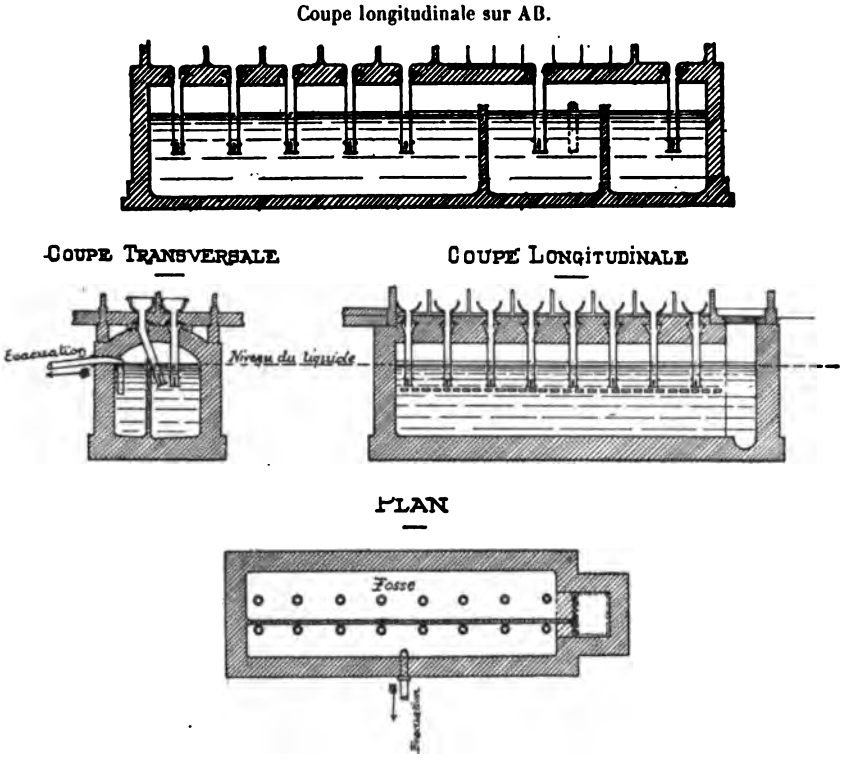



Fig. 112. — Fosse septique automatique.

tection de la Santé publique, applicable depuis le 19 février 1903. Cette loi défend aux municipalités et aux particuliers de rejeter leurs eaux et matières de vidanges sur des terrains non destinés à cet usage et les oblige à purifier leurs eaux résiduaires avant de les évacuer dans les cours d'eau.

L'épandage, qui nécessite des terrains spéciaux sablonneux et qui a l'inconvénient de répandre des eaux d'égout abondantes pendant les pluies, au moment où les sols sont le plus détrempés, ne peut être appliqué partout. Les méthodes de précipitation sont souvent coûteuses à cause du personnel nécessaire, et ces

(1) Voir C. Chabrié, *La science au XX^e siècle*, 15 février 1904.

frais ne sont qu'imparfaitement couverts par la vente des tourteaux comme engrais.

C'est pourquoi Dibdin, à Sutton, en Angleterre, a imaginé et pratiqué son procédé des lits bactériens, qui consiste en une chambre de décantation et en deux séries de bactéries aérobies qui purifient les eaux. Il faut beaucoup de terrains et un personnel occupé à décrasser les premiers filtres recouverts de matières en putréfaction.

Le procédé découvert par Donald Cameron, à Exeter, dit « Septik tank » ou fosse

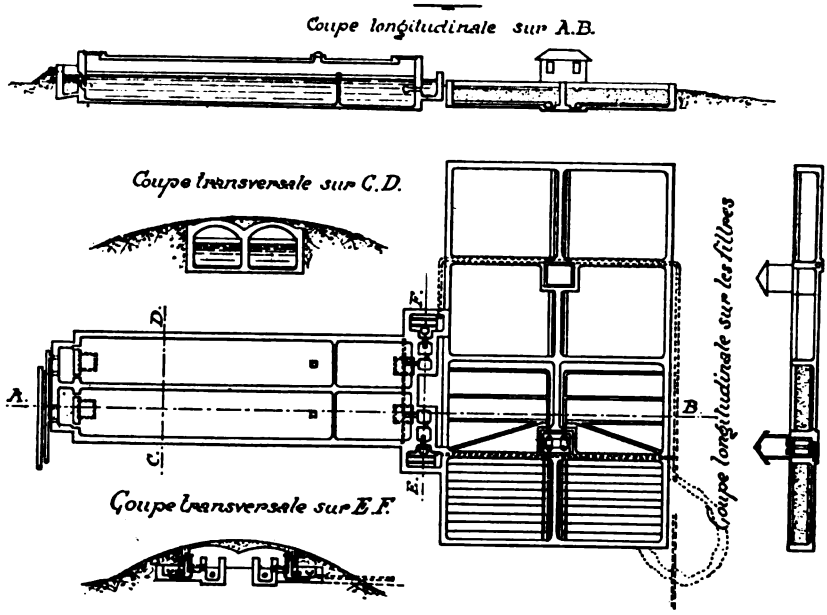



Fig. 112 *bis*. — Ensemble de la fosse septique et des lits filtrants.

septique, est basé sur l'action des anaérobies complétée par celle des aérobies. L'exploitation de ce brevet anglais a été accordée pour la France, ses colonies et l'Égypte, à la Société générale d'épuration et d'assainissement dont le siège est à Paris. M. Launay, ingénieur, et le Dr Calmette, directeur de l'Institut Pasteur de Lille, ont étudié cette méthode appréciée en Angleterre et en ont consigné leurs conclusions dans des rapports qui en font l'éloge.

L'installation de ce système comprend :

1° Une *chambre à sable* qui est un petit bassin où se déposent les matières denses telles que des objets métalliques ou des substances sableuses, matières non sujettes à la putréfaction.

2° Une *fosse septique*, grand réservoir étanche, hermétiquement clos, privé d'air et de lumière, et de forme allongée et surtout basse (la hauteur ne doit jamais dépasser 3 mètres) (fig. 111).

A la partie supérieure de la fosse se trouvent deux orifices ordinairement clos : le premier est un trou d'homme, le second un tube permettant de donner issue aux gaz de la fermentation. Ces gaz sont combustibles et peuvent, même sans épuration, être employés à l'éclairage d'un petit atelier.

C'est dans la fosse septique que les matières organiques sont solubilisées par les bactéries anaérobies et que les substances minérales insolubles tombent au fond, où elles donnent un dépôt qui augmente très lentement (60 centimètres au bout de quinze ans de service environ).

3° L'*aérateur* est formé d'un bassin à distribution automatique qui reçoit les eaux de la fosse septique et les envoie dans une sorte de rigole, de manière qu'elles tombent en cascades, afin de s'aérer, dans des caniveaux qui les conduisent à un appareil qui règle l'admission du liquide sur les lits filtrants.

4° Les *lits filtrants* sont des bassins étanches à ciel ouvert remplis de mâchefer concassé en morceaux fins à la partie supérieure, puis plus gros à mesure que l'on considère les couches sous-jacentes. L'épaisseur de l'ensemble des couches est de 1 m. 20 environ (fig. 112).

Dans les alvéoles des morceaux de mâchefer se développent les bactéries aérobies nitrifiantes qui achèvent la purification des eaux.

Le travail des filtres aérobies est réglé par la condition qu'une heure soit employée au remplissage, que deux heures soient données au contact de l'eau

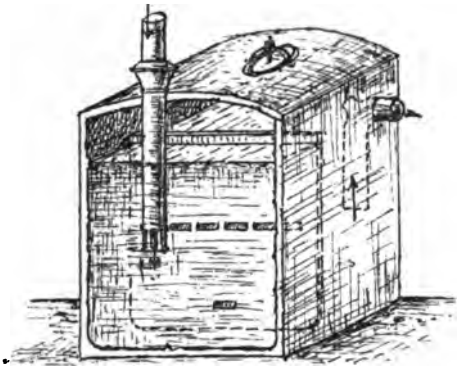


Fig. 113. — Fosse mobile en tôle galvanisée ou en ciment armé.

à épurer avec les scories, qu'une heure soit prise pour la vidange, et que quatre heures soient consacrées au repos, afin que le lit filtrant soit convenablement aéré.

On voit que chaque filtre est rempli trois fois en vingt-quatre heures dans le cas d'une eau d'égout ordinaire.

Les gaz inflammables qui se forment dans la fosse septique ont la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Acide carbonique | $0^{vol},6$ |
| Gaz des marais | $24^{vol},1$ |
| Hydrogène | $36^{vol},4$ |
| Azote | $38^{vol},6$ |

En plus des installations pour la purification des eaux d'égout qui demandent la surface relativement restreinte de 400 mq. pour la quantité moyenne des eaux d'égout relative à une ville de 5000 habitants, la Société générale d'épuration et d'assainissement installe des fosses septiques chez les particu-

liers (fig. 113) pour l'épuration des matières envoyées aux fosses dans les maisons particulières, les hôpitaux, les usines, les casernes, etc.

Le procédé fonctionne dans diverses localités.

**Tableau comparatif des analyses.**

*Parties p.* 100,000.

| EAU D'ÉGOUT BRUTE (COMPOSITION MOYENNE). | | A LA SORTIE DE LA FOSSE SEPTIQUE. | A LA SORTIE DES LITS FILTRANTS (eau épurée). |
|---|---|---|---|
| Substance solide | 83,7 | 57 | 38,07 |
| Ammoniaque saline | 6,3 | 4,02 | 1,53 |
| — albuminoïde | 1,5 | 0,58 | 0,11 |
| Azote des nitrates | 0 | 0,003 | 1,8 |
| Oxygène absorbé (matières organiques) | 6,1 | 2,05 | 0,47 |

Degré d'épuration d'après la moyenne des analyses : 88,3 p. 100.

**Eau oxygénée.** — Ce composé a pris de l'importance depuis quelques années. Comme sa préparation industrielle est la même que celle suivie dans les laboratoires, je n'en parlerai que dans la partie de l'ouvrage traitant de ses applications à la décoloration de certaines substances d'origine animale (plumes, soie, laine).

# HYDROGÈNE ET OXYGÈNE

## PRÉPARATION ÉLECTROLYTIQUE DE L'HYDROGÈNE

La préparation électrolytique de l'hydrogène a été pratiquée en vue d'obtenir ce gaz en grandes quantités pour l'introduire dans des récipients résistants en acier sous une pression de 100 à 200 atmosphères, afin de remplir des aérostats en quelques instants.

C'est le commandant Renard qui a imaginé un voltmètre permettant de réaliser cette préparation. Il est évident que l'on obtient un volume d'oxygène moitié de celui de l'hydrogène, et que si cet oxygène avait des applications assez importantes, il en résulterait une diminution avantageuse du prix de revient de l'hydrogène. A la vérité, l'oxygène est employé en médecine en inhalations, mais cette application n'en exige pas de grandes quantités. De plus, il peut être préparé avec plus d'économie par des procédés dans lesquels on ne forme pas d'hydrogène.

L'appareil du commandant Renard se compose d'un cylindre en fonte contenant l'électrolyte et servant de cathode.

L'anode est constituée par un cylindre de tôle perforée plongeant au milieu de l'électrolyte et recouvert d'une toile d'amiante qui fait fonction de diaphragme.

Le couvercle de l'appareil porte des tubes de dégagement correspondant avec les cellules positive et négative, une bonde de remplissage et une borne mise en communication avec le pôle positif d'une dynamo et avec l'anode.

Le cylindre servant de cathode est muni d'une borne reliée au pôle négatif de la dynamo et d'un niveau d'eau permettant de voir la hauteur du liquide dans l'appareil.

Ce qui constitue la partie ingénieuse du procédé est surtout d'avoir imaginé de remplacer l'acide sulfurique dont on se sert en général pour rendre l'eau conductrice par de la soude qui, en solution à la dose de 15 p. 100, donne à l'eau une conductibilité égale à celle que l'on obtenait avec l'acide sulfurique. L'on n'a pas à craindre l'action corrosive de l'acide sur les électrodes en fer et on évite la formation de l'ozone qui attaquerait les métaux.

Le diaphragme si simple, formé d'une toile d'amiante dans l'appareil de laboratoire et d'un sac de même étoffe dans l'appareil industriel, permet l'emploi de courants d'une grande intensité.

Enfin, il est avantageux de maintenir automatiquement le même niveau des liquides dans les deux cellules du voltmètre. Pour y arriver, on n'a qu'à faire

communiquer par une tubulure placée à leurs parties inférieures les deux flacons laveurs de verre dans lesquels se dégagent séparément l'oxygène et l'hydrogène.

D'après les calculs du commandant Renard, une usine produisant 140 mètres cubes d'hydrogène par jour coûterait 40000 francs et on arriverait au prix de revient de 0 fr. 60 par mètre cube de gaz, en comptant les frais nécessaires à sa compression dans des récipients sous 120 atmosphères.

## OXYGÈNE

Nous venons de parler de la préparation électrolytique de l'oxygène à propos de la production de l'hydrogène par l'emploi de la force électrique. Qu'il nous suffise d'indiquer les noms des maisons qui se servent de ce procédé. Ce sont, en France, la maison R. Lavigne à Oloron, et en Allemagne, à Hanau, la maison Schuckert.

Le vieux procédé Tessié du Motay au manganate de soude n'a pas donné des résultats rémunérateurs à MM. Dutremblay et Lugan.

L'expérience de Linde, dont nous reparlerons à propos de la compression des gaz, conduit à un procédé coûteux pour préparer de l'oxygène pur ; mais son application à la production d'air enrichi ou oxygène utilisable en métallurgie paraît plus avantageux. Il ne semble pas que l'on ait intérêt à faire ainsi l'oxygène destiné au chalumeau oxhydrique par exemple (Jaubert).

C'est donc au procédé Brin-Boussingault que l'on doit encore s'adresser dans la pratique.

On sait que la méthode est fondée sur la propriété de l'oxyde de baryum de se transformer en bioxyde à 500° sous l'influence de l'oxygène de l'air, et de pouvoir perdre cet oxygène ainsi fixé à 500°, lorsqu'on élève la température à 900°. C'est la découverte de Boussingault, qui n'a pas donné tout de suite les résultats attendus par ce savant, parce que l'état du monoxyde régénéré à 900° cessait vite de le rendre apte à de nouvelles fixations de l'oxygène de l'air. Brin frères ont alors trouvé que l'oxyde obtenu par la calcination du nitrate de baryum avait et avait seul la porosité convenable à une exploitation continue.

Ainsi complété, le procédé Boussingault donne des résultats excellents et est exploité par une société, la Continental Oxygen C^ie^.

La préparation de l'oxyde de baryum se fait en jetant dans des creusets de 4 à 5 litres de capacité et chauffés vides à 850° du nitrate de baryte pendant un temps sensiblement double de celui qui est indispensable à la décomposition complète du nitrate, soit en tout six heures.

On peut recueillir les vapeurs nitreuses et se servir de l'acide azotique dilué sortant des appareils de condensation pour faire du nitrate avec de l'oxyde de baryum.

Les creusets contenant l'oxyde sont mis à refroidir à l'abri de l'air, puis leur contenu est mis en réserve dans des caisses closes.

Le produit obtenu ainsi contient 10 p. 100 d'impuretés et revient à 90 franc les 100 kilogrammes.

Il reste à décrire l'appareil de Brin.

Il consiste en vingt-quatre cornues verticales d'acier ou même simplement de fonte de $2^{m},743$ de hauteur, et de $0^{m},177$ de diamètre. L'épaisseur de la paroi des cornues en acier est de $0^{m},012$.

Elles renferment 952 kilogrammes d'oxyde de baryum et communiquent par des conduits en acier.

Chaque cornue est terminée par une tête qui la fait communiquer avec le conduit de dégagement. Cette tête est en fonte et elle est appliquée par une surface demi-ronde dans une gorge creusée à l'extrémité de la cornue. On place entre les deux surfaces à joindre une rondelle de cuivre qui se trouve écrasée lorsque l'on visse la tête de la cornue.

Le chauffage des cornues se fait par la combustion d'oxyde de carbone venant d'un gazogène (système Valon ou autre) avec de l'oxygène de l'air (air secondaire) amené dans une chambre à combustion où sont placés des manchons en argile entourant les cornues et dont le but est d'empêcher les gaz chauds d'avoir le contact des cornues.

L'air extérieur qui circule à l'intérieur des cornues pour oxyder la baryte doit être purifié de son acide carbonique et de sa vapeur d'eau avant d'être lancé dans les cornues.

On s'est demandé s'il était plus avantageux de le purifier avant son passage dans la pompe qui doit le refouler dans les cornues ou après.

Il est préférable de le purifier après, parce qu'il entraîne toujours un peu des substances lubréfiantes dont sont imprégnés les joints de la pompe.

L'appareil purificateur consiste en deux caisses en fer forgé de $2^{mc},718$ de capacité, contenant de la chaux vive, remplies à moitié de leur hauteur, et deux autres analogues pleines de morceaux de soude caustique qui n'ont qu'à achever d'arrêter ce que les premières ont laissé passer d'acide carbonique et d'humidité.

L'air circule de bas en haut dans ces caisses, de sorte qu'on les vide par la partie inférieure qui contient le réactif le plus vite hors d'usage et qu'on les charge par la partie supérieure.

La chaux qui est retirée après avoir servi ainsi est vendue comme chaux de construction ou pour être utilisée à l'épuration du gaz d'éclairage, et la soude hydratée est vendue à moitié de son prix ordinaire.

Pendant la désoxydation du bioxyde de baryum, c'est de l'oxygène pur qui s'échappe des cornues. Il importe qu'il ne soit pas souillé d'air, ce que l'on réalise à l'aide d'un appareil automatique qui fait le vide dans l'appareil afin d'en chasser l'air, ce qui permet d'avoir un gaz titrant 97 à 98 p. 100 d'oxygène.

Le prix de revient de l'oxygène varie, mais on peut prendre comme chiffre moyen le nombre de 0 fr. 1536 par mètre cube pour les usines à gaz et 0 fr. 33 pour les usines qui sont installées seulement en vue de la fabrication de l'oxygène seul.

En 1888, la Compagnie « Brin's Oxygen » a vendu 4 000 mètres cubes d'oxygène à Horseferry Road; en 1889, elle atteignait déjà 28 315 mètres cubes. Tout ce

gaz a été livré en cylindres à haute pression chargés à 120 atmosphères, et construits en acier doux.

Leur contenance est de 1100 litres et quelquefois plus. Ils sont faits sans joints et formés d'une feuille d'acier épaisse circulaire chauffée et pressée de manière à lui donner d'abord la forme d'un tube à essai ordinaire, puis étirée à l'extrémité ouverte.

Je rappellerai en deux mots le principe du procédé de Tessié du Motay à peu près abandonné.

Imaginée en 1870, cette méthode est fondée sur les équations suivantes :

$$MnO^2 + 2\,NaOH + O\,(air) = Na^2MnO^4 + H^2O$$
$$2\,Na^2MnO^4 + 2\,H^2O\,(vapeur) = Mn^2O^3 + 4\,NaOH + 3\,O$$
$$Mn^2O^3 + 4\,NaOH + 3\,O(air) = 2\,Na^2MnO^4 + 2\,H^2O$$

Stuart a augmenté le rendement en prenant un manganate fusible vers 400°, tandis que Tessié du Motay employait un manganate infusible même à 500°.

Browmann, Lawson, Fanta, Webb, Parkinson, Champaux ne semblent pas avoir apporté des perfectionnements suffisants pour sauver ce procédé de l'abandon. Cassner, dans un ordre d'idées assez différent, mais toujours avec l'intention de prendre l'oxygène à l'air, a imaginé de faire passer à 600-850° du gaz carbonique sur du plombate de chaux.

Il régénère ensuite le plombate par un courant d'air lancé sur la masse résiduelle.

On aurait :

$$PbO^4Ca^2 + 2\,CO^2 = 2\,CO^3Ca + PbO + O$$
$$2\,CO^3Ca + PbO + O\,(air) = PbO^4Ca^2 + 2\,CO^2$$

On pensait de cette manière, à Essen, chez Krupp, utiliser l'acide carbonique des fours. Il semble que l'usure des appareils soumis à la température élevée nécessaire ait été la cause de l'abandon du procédé (Jaubert).

# GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

## CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

On trouve souvent dans le langage et dans les livres l'industrie de la soude désignée sous le nom de *grande industrie*. Cette qualification est justifiée à tous égards : par l'importance des capitaux mis en jeu, par le chiffre colossal des tonnes de produits fabriqués annuellement, par la perfection des procédés et par les noms célèbres des hommes de haute valeur qui ont enrichi cette industrie du produit de leurs travaux.

Elle comprend un ensemble de fabrications qui possèdent entre elles des liens étroits. Ces liens sont cependant moins resserrés de jour en jour à cause des modifications des procédés ; ils existaient surtout lorsque la préparation du carbonate de soude par le procédé de Leblanc était florissant, ou plutôt était seul florissant ; à ce moment, toute la soude commerciale était préparée en partant du sulfate de soude, qui résultait lui-même de l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium naturel dont le chlore était chassé à l'état de gaz chlorhydrique qui servait à la préparation du chlore et par suite à celle des chlorures décolorants.

On voit donc que la préparation de l'acide sulfurique, qui comprend celle de l'acide nitrique, et que l'extraction du sel marin ou du sel gemne, la préparation du sulfate et du carbonate de soude, l'industrie de la soude caustique, celle du chlore et des chlorures décolorants étaient des opérations intimement reliées les unes aux autres et qu'on avait intérêt à les faire (autant que possible) dans le même centre industriel. De là ces immenses usines connues sous le nom de *soudières*, dont l'établissement de Chauny nous montre encore actuellement l'intérêt et la puissance.

La soude Leblanc ayant été remplacée en grande partie par la soude à l'ammoniaque, qui devra peut-être céder le pas à son tour à la soude produite par l'électrolyse, on devra trouver dans ce chapitre ce qui a trait à ces fabrications rivales. A propos de la dernière, nous serons conduits à discuter la question de la production du chlore, par très grandes quantités, parce que la soude électrolytique ne peut être produite avec avantage que par l'électrolyse du chlorure de sodium, qui donne un atome de chlore pour une molécule d'hydrate de soude.

La question étant ainsi posée, nous allons successivement exposer chacune des industries élémentaires dont se compose l'industrie de la soude.

## INDUSTRIE DE L'ACIDE SULFURIQUE

L'acide sulfurique existe dans la nature combiné avec des oxydes métalliques tels que la chaux, la baryte, la strontiane, le fer, le plomb, etc. Il est rare qu'on le trouve à l'état de liberté dissous dans l'eau. Cependant certaines rivières en renferment : Boussingault a signalé un torrent des Cordillères qui charrie 17 millions de kilogrammes d'acide sulfurique par an.

La production annuelle de l'acide sulfurique, qui s'accroît chaque jour, doit dépasser actuellement 2 millions de tonnes par année pour l'Europe seulement. D'après Hasenclaver, l'Allemagne produisait, en 1897, 845 582 tonnes d'acide à 66°. La France atteint à peu près le même chiffre, mais il est relatif à de l'acide moins concentré, sans doute à cause de l'industrie des superphosphates, qui en absorbe beaucoup.

Historique. — On trouve l'acide sulfurique mentionné au VIII[e] siècle par l'Arabe Geber, qui parle d'un *spiritus* que l'on peut dégager de l'alun et qui est capable de dissoudre les métaux.

Basile Valentin, en 1250, indique dans son livre intitulé l'*Apocalypse chimique* une préparation consistant à traiter le sulfate de fer par le sable, et, dans le *Char triomphal de l'antimoine*, il montre que la combustion du soufre mêlé de salpêtre donne naissance à un produit possédant des propriétés que nous savons être celles de l'acide sulfurique. Il obtenait dans les deux cas le même composé, ce qui fut démontré par Libavius en 1595.

La première préparation industrielle date de 1666 ; elle est due à Lemery et Lefèvre. Ils se servaient également du salpêtre.

L'invention des chambres de plomb est de Robuck, de Birmingham (1746).

Le prix de revient de l'acide préparé en 1796 dans les usines de Glasgow était de 800 francs la tonne, et le prix de vente de 1320 francs.

Vers la même époque (1774), de la Follie imagina d'introduire la vapeur d'eau dans les chambres de plomb et, en 1793, Clément et Désormes montrèrent que l'oxydation du gaz sulfureux a lieu pour les neuf dixièmes aux dépens de l'air et que les composés du nitre ne servent que d'intermédiaires.

C'était là, au point de vue théorique, la première découverte importante sur ce sujet.

Michel Perret, en 1837, est parvenu à remplacer la combustion du soufre par celle des pyrites de fer pour produire le gaz sulfureux, réalisant par là une véritable révolution économique dans l'industrie qui nous occupe.

En 1835, Gay-Lussac a établi à Chauny, dans la belle soudière de la société de Saint-Gobain, la fameuse tour qui porte son nom et qui fonctionne encore aujourd'hui avec l'aide d'autres tours semblables disposées à côté d'elle. Le système de condensation de l'acide le long des chambres de plomb, qui permet de suivre la marche de la fabrication, est dû à Scheurer-Kestner, qui l'établit dans son usine de Thann (Alsace).

C'est en 1861 que Glover a fait construire à Newcastle sa tour de concentration dont nous verrons l'usage plus loin.

Enfin, dans les vingt-cinq dernières années écoulées, de nombreux perfectionnements ont été imaginés. L'industrie de l'acide sulfurique est peut-être sur

le point d'être transformée complètement. Nous étudierons les innovations de la période contemporaine en décrivant les diverses parties de la fabrication.

## FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE HYDRATÉ ORDINAIRE

L'acide sulfurique se prépare en oxydant le gaz sulfureux produit par la combustion du soufre, ou surtout des pyrites, au moyen des oxydes supérieurs de l'azote qui deviennent oxydes inférieurs de l'azote, mais que l'air ramène facilement à l'état d'oxydes supérieurs.

On peut aussi oxyder le gaz sulfureux par l'air en présence d'amiante platinée, ou de tout autre corps capable de condenser les gaz.

En fait, c'est toujours l'oxygène de l'air qui est fixé sur le gaz sulfureux, mais l'agent qui provoque la combinaison est un réactif chimique dans le premie cas et un réactif physique dans le second.

Comme la plus grande quantité d'acide sulfurique ordinaire, c'est-à-dire ne contenant pas d'anhydride, est encore préparée par l'action des composés nitrés, j'exposerai d'abord sous le nom de « fabrication de l'acide ordinaire », le procédé classique des chambres de plomb, puis dans une autre partie de ce chapitre je traiterai de la fabrication de l'anhydride sulfurique et des acides renfermant de l'anhydride, en insistant spécialement sur les procédés modernes qui ont permis de combiner par action de contact l'anhydride sulfureux avec l'oxygène de l'air.

En réalité, l'on peut préparer de l'acide hydraté en mouillant de l'anhydride ou un acide riche en anhydride, mais il est clair que dans l'exposé il sera préférable d'examiner successivement les deux méthodes, connues sous le nom de procédé des *chambres de plomb* et de procédé de *contact*.

**Matières premières employées pour fabriquer l'acide sulfurique dans les chambres de plomb.**

1° *Soufre.* — Je ne rappellerai pas les méthodes d'extraction du soufre usitées en Italie sous le nom de *procédé des calcarones*; qu'il suffise d'attirer l'attention sur l'action nuisible du sulfate de chaux dans cette opération, à cause de la propriété du soufre de donner avec ce sel du gaz sulfureux qui s'échappe et du sulfure de calcium. C'est ce qui a donné naissance à l'expression : « le gypse mange le soufre ».

Dans la Romagne, on a longtemps distillé le minerai dans des fours (calcarelles) qui ont été transformés en cylindres de fer à Swoscowice, en Galicie, où se trouve un dépôt de soufre qui avait 25 kilomètres carrés. Aujourd'hui, on divise le minerai en roche et en menu. La roche est extraite par fusion en la soumettant à une température de 140 à 150° au moyen de vapeur d'eau, et le soufre du menu en est retiré par épuisement au moyen du sulfure de carbone.

On trouve du soufre en Amérique (district de Humboldt), au Chili (à Chillan), en Islande, en France (à Florac et près d'Apt). Les gisements naturels sont loin d'être tous exploités.

En Bohême, le soufre est obtenu par distillation des pyrites dans des cylindres de terre. Chaque four contient sept rangées de trois cornues. Le

résidu de la distillation est un sulfure répondant assez bien à la formule $Fe^7S^8$, qu'on transforme en sulfate par oxydation à l'air et qu'on sépare par lavages des matières insolubles qui l'accompagnent.

Il est important de ne pas soumettre à la distillation des pyrites contenant des sulfates ou de l'eau qui, réagissant sur le soufre, produirait de l'acide sulfurique.

2° *Pyrite.* — La pyrite de fer est blanche ou jaune. La pyrite blanche, cristallisée en prismes rhomboïdaux droits, s'effleurit ; la pyrite jaune, cubique, ne présente pas cette propriété. La pyrite cuivreuse $FeCuS^2$, clinorhombique, accompagne souvent la pyrite jaune.

Si le prix du soufre diminuait assez, on pourrait avoir intérêt à préférer le soufre à la pyrite pour la production du gaz sulfureux destiné à la préparation de l'acide sulfurique. Seule, la pyrite cuivreuse trouverait encore son emploi à cause du cuivre qu'on pourrait extraire du résidu de son grillage.

On a commencé à substituer la pyrite au soufre dans l'industrie de l'acide sulfurique lorsque la maison Taix et C^ie^ de Marseille eut obtenu, en 1838, le monopole de l'exportation du soufre et qu'elle en eut profité pour tripler le prix de vente de cet élément qui passa de 12 fr. 50 à 35 francs les 100 kilogr. Ce fut l'origine de l'immense service rendu par Michel Perret, qui fut le premier à montrer que la pyrite pouvait remplacer le soufre dans l'industrie qui nous occupe. Il fut rapidement suivi et déjà, en 1867, l'Angleterre ne consommait que 20000 tonnes de soufre natif, alors que la totalité du soufre employé par elle s'élevait à 170000 tonnes. Elle empruntait déjà 150000 tonnes de soufre aux pyrites. L'Amérique a brûlé longtemps le soufre de Sicile et des États américains. L'Angleterre traite les pyrites cuivreuses de l'Espagne, du Portugal et de la Norvège. La France et l'Allemagne emploient leurs pyrites indigènes non cuivreuses.

L'analyse d'une pyrite de Vedrin, près Namur, faite par Girard et Morin a donné : S = 50,00 ; Fe = 43,61 ; Zn = 1,75 ; As = traces ; gangue insoluble dans les acides = 2,85 ; $CO^3Ca$ = 1,65 ; O = 0,12 ; $H^2O$ = 0,10.

L'analyse d'une pyrite du filon cuivreux de Saint-Bel a donné : S = 37,89 ; Fe = 29,92 ; Cu = 4,61 ; Zn = 6,36 ; partie insoluble dans les acides = 21,25 ; As = 0,06 ; $H^2O$ = 0,09 (voir aussi Lunge, *Fabrication de la soude*, t. I, p. 68-79 ; Paris, Masson, 1879).

L'analyse des pyrites peut être faite par la méthode de Fresenius. Il est à remarquer que la valeur relative de deux échantillons de pyrite s'évalue par le rapport des quantités de soufre, qui brûlent dans leur combustion. Ainsi, une pyrite contenant 45 p. 100 de soufre, qui est telle qu'elle ne livre à la combustion que 40 p. 100 de soufre et qui en conserve 5 p. 100 dans son résidu fixe, sera considérée comme n'en possédant que 40 p. 100. Une autre qui en contiendra 35 p. 100 et qui gardera aussi 5 p. 100 dans la partie fixe, sera bonne pour 30 p. 100. Alors le rapport des valeurs de ces deux minerais ne sera pas $\frac{45}{35}$ mais $\frac{40}{30}$. Il y a lieu aussi de tenir compte des impuretés qui, sauf le cuivre (et encore à la condition qu'il soit dans une proportion plus grande que 1 p. 100), sont toutes nuisibles.

Le zinc et le plomb forment des sulfates difficiles à décomposer ; le calcaire

se transforme en sulfate de chaux, ce qui cause une perte de soufre ; la fluorine donne de l'acide fluorhydrique qui attaque la maçonnerie des fours et un peu le plomb des chambres; l'arsenic se sublime en masses qui obstruent les tuyaux de dégagement; il souille l'acide et nécessite une purification onéreuse. Lorsque les pyrites sont longtemps exposées à l'air ou à la pluie, elles donnent du sulfate de fer qui, à la calcination, dégage de l'acide sulfurique qui attaque les fours. Les fours à pyrite sont plus coûteux que les fours à soufre. Le poids de la matière première à transporter est plus grand dans le cas de la pyrite. On a prétendu de plus que les chambres de plomb duraient trois fois plus longtemps lorsque le gaz sulfureux provenait de la combustion du soufre que de celle des pyrites ; il semble que cela est fort exagéré. Cependant, certaines usines trouvent leur compte à brûler du soufre, dont le prix a diminué depuis que le soufrage des vignes a fait baisser son prix.

**Autres minerais de soufre.** — 1° *Blende.* — Une blende contenant 25 p. 100 de soufre en fournit 18 p. 100 transformable en gaz sulfureux. Mais il y a lieu d'examiner la teneur des blendes en fluor, cet élément donnant de l'acide fluorhydrique qui nuit *beaucoup au matériel utilisé pour la fabrication de l'acide sulfurique* (1).

2° *Galène.* — On ne peut songer à se servir de la galène pure qui ne renferme que 13,4 p. 100 de soufre et qui, par le grillage, donne du sulfate de plomb qui ne dégage du gaz sulfureux qu'à une température très élevée, mais certaines galènes impures renfermant 16 à 17 p. 100 de plomb seulement peuvent être employées (Bode). En général, un mélange de sulfures naturels n'est de quelque utilité que s'il contient 25 p. 100 de soufre au moins, pour l'usage qui nous intéresse ici. Le minerai du filon cuivreux de Saint-Bel peut être traité.

3° *Mattes de plomb et de cuivre.* — On a pu, dans le Mansfeld, à l'aide d'un four spécial (modèle de Gerstenhœfer), utiliser des mattes cuivreuses contenant 28 p. 100 de fer, 34 p. 100 de cuivre et 28 p. 100 de soufre.

A Freiberg et dans le Harz on emploie des mattes de plomb qui donnent des gaz dans lesquels l'anhydride sulfureux entre pour 4 à 5 p. 100 et qui peuvent être envoyés dans les chambres de plomb pour servir à faire de l'acide sulfurique.

4° *Soufre des usines à gaz d'éclairage.* — La houille contient de la pyrite de fer qui engendre de l'hydrogène sulfuré, gaz que l'on absorbe par un mélange de sciure de bois mêlée d'hydrate de fer :

$$Fe^2(OH)^6 + 3H^2S = 2FeS + S + 6H^2O.$$

La masse exposée à l'air devient :

$$2FeS + 3O + 3H^2O = Fe^2(OH)^6 + 2S,$$

et on obtient ainsi un excellent minerai de soufre artificiel utilisé à Liesing près de Vienne, à Berlin et à Aubervilliers (usine de la compagnie de Saint-Gobain).

(1) Prost, *Chem. Zeit.*, 25 (1), 12, 1902.

5° Enfin, la compagnie de Saint-Gobain a pris, le 28 février 1874, un brevet (n° 102377) dont le but était d'employer le soufre du sulfate de soude sacrifié dans la fabrication des glaces.

Ce sulfate de soude, chauffé avec de la silice et du charbon, donnait un mélange de gaz sulfureux et d'oxyde de carbone. D'après l'équation de la réaction, les proportions des deux gaz seraient à peu près égales et il semble que, si la pratique confirmait la théorie, un pareil mélange ne serait pas utilisable pour être transformé en acide sulfurique.

6° *Nitrate de soude ou nitre du Chili.* — Le nitrate de soude qui sert à préparer l'acide azotique employé comme oxydant du gaz sulfureux dans la préparation de l'acide sulfurique, vient des gisements découverts en 1821 par Mariano de Rivero près du port d'Yquique.

Les nitrières sont à 1000 mètres d'altitude.

La couche supérieure, appelée *costra*, contient moins de 20 p. 100 de nitrate mêlé à des feldspaths et à des phosphates; elle a 1m,50 à 2 mètres d'épaisseur.

La couche sous-jacente, *caliche*, est très dure; elle renferme 40 à 75 p. 100 de nitrate, et un peu d'iode à l'état d'iodate.

Une analyse du caliche blanc, due à Machattie, a donné :

| | |
|---|---|
| Nitrate de soude | 70,62 |
| Iodate de soude | 1,90 |
| Chlorure de sodium | 22,39 |
| Sulfate de soude | 1,80 |
| — de magnésie | 0,51 |
| — de chaux | 0,87 |
| Matières insolubles | 0,92 |
| Eau | 0,99 |
| | 100,00 |

Le minerai est lessivé et les eaux mères sont conservées pour l'extraction de l'iode. Le minerai lavé est envoyé aux usines. Une analyse d'un échantillon plutôt médiocre faite par R. Wagner a donné :

| | |
|---|---|
| Nitrate de soude | 94,03 |

Le reste était surtout formé de chlorures de potassium, de sodium et de magnésium.

Les sacs sont vidés à l'usine. Les sacs vides retiennent des chlorures qu'on peut extraire de leur tissu par lavages puis que l'on fait cristalliser. Le sac lavé, puis séché, est vendu aux fabricants de papier.

On a retiré environ 800 grammes de nitrate par sac. Au Chili, en Bolivie, il y a des gisements moins importants et moins bien exploités.

Le 12 juillet 1873 le gouvernement du Pérou a monopolisé entre ses mains l'exploitation du nitrate et a réduit l'exportation à 225 000 tonnes par an, ce qui a provoqué une hausse de prix.

On sait que depuis, le Chili, après une guerre victorieuse contre le Pérou, s'est emparé des nitrières péruviennes dont le bénéfice annuel est à peu près employé à l'entretien d'une flotte de guerre qui assure au Chili une situation très forte dans les eaux de l'océan Pacifique.

7° *Acide nitrique.* $AzO^3H = Az^2O^6H^2 = Az^2O^5H^2O$.

$$\begin{aligned} Az^2O^5 &= 85{,}71 \\ H^2O &= 14{,}29 \\ \hline & 100{,}00 \end{aligned}$$

A 120°, ce qui reste dans la cornue et ce qui distille sans décomposition d'une solution d'acide nitrique possède une composition voisine de :

$$2\,AzO^3H + 3\,H^2O, \text{ de densité } 1{,}42.$$

Chargé de vapeurs rutilantes, l'acide azotique a une densité de 1,57 à 0° et bout à 80°; il est solide à — 29° en une masse butyreuse.

Je ne parlerai pas ici des propriétés générales de cet acide, qui sont décrites dans tous les livres classiques.

L'acide nitrique a été décrit au VIII^e^ siècle par l'Arabe Geber qui l'appelait *eau dissolvante.*

On extrait toujours l'acide azotique du nitrate de soude d'Amérique par la réaction :

$$2\,AzO^3Na + SO^4H^2 = 2\,AzO^3H + SO^4Na^2,$$

ce qui montre que dans cette opération, pour 100 parties de nitrate à 95 p. 100, il faut 60 parties d'acide sulfurique à 66° du commerce.

Mais ainsi l'acide nitrique serait partiellement décomposé par l'acide sulfurique concentré et donnerait de l'acide fumant. De plus, le sulfate neutre est sec et difficile à extraire. Pour ces raisons, on emploie de l'acide sulfurique à 60° et en proportions telles qu'il reste du bisulfate qui peut être retiré liquide de l'appareil. On met poids égaux de sel et d'acide à 60°.

Le meilleur appareil (fig. 114) est une chaudière pouvant contenir 400 kilogrammes de sel qui doit être reliée à des bonbonnes de grès par un serpentin en terre cuite qui condense les gaz ou être mise en rapport avec une suite de tubes de verre enchâssés les uns dans les autres en refroidissant les gaz.

Un robinet à trois voies permettant de diriger les gaz rouges dans des bonbonnes et les gaz blancs dans d'autres est avantageux.

Le raffinage et le blanchiment se font en faisant passer un courant d'air dans les bonbonnes chauffées au bain-marie ou par les gaz du foyer. Cela détruit les vapeurs nitreuses. Après avoir parcouru les bonbonnes, les gaz nitreux sont détruits par leur passage à travers une colonne de ponce sur laquelle coule un filet d'eau accompagné d'un excès d'air ; il se fait de l'acide nitrique que l'eau dissout.

L'acide nitrique de la première bonbonne marque 40° Baumé, la deuxième 36° et après moins.

Pour 134 kilogrammes d'acide calculé à 36°, on a 125 à 130 kilogrammes, et pour 100 kilogrammes de nitrate on consomme 40 à 50 kilogrammes de houille.

MM. les docteurs Franck et G. Erlwein ont fait, au Congrès international de chimie appliquée tenu à Berlin au mois de juin 1903, de très intéressantes communications sur la fixation de l'azote atmosphérique en vue d'obtenir des produits utilisables pour l'industrie et l'agriculture. Les essais poursuivis en Allemagne depuis un petit nombre d'années, principalement par la *Cyanid-*

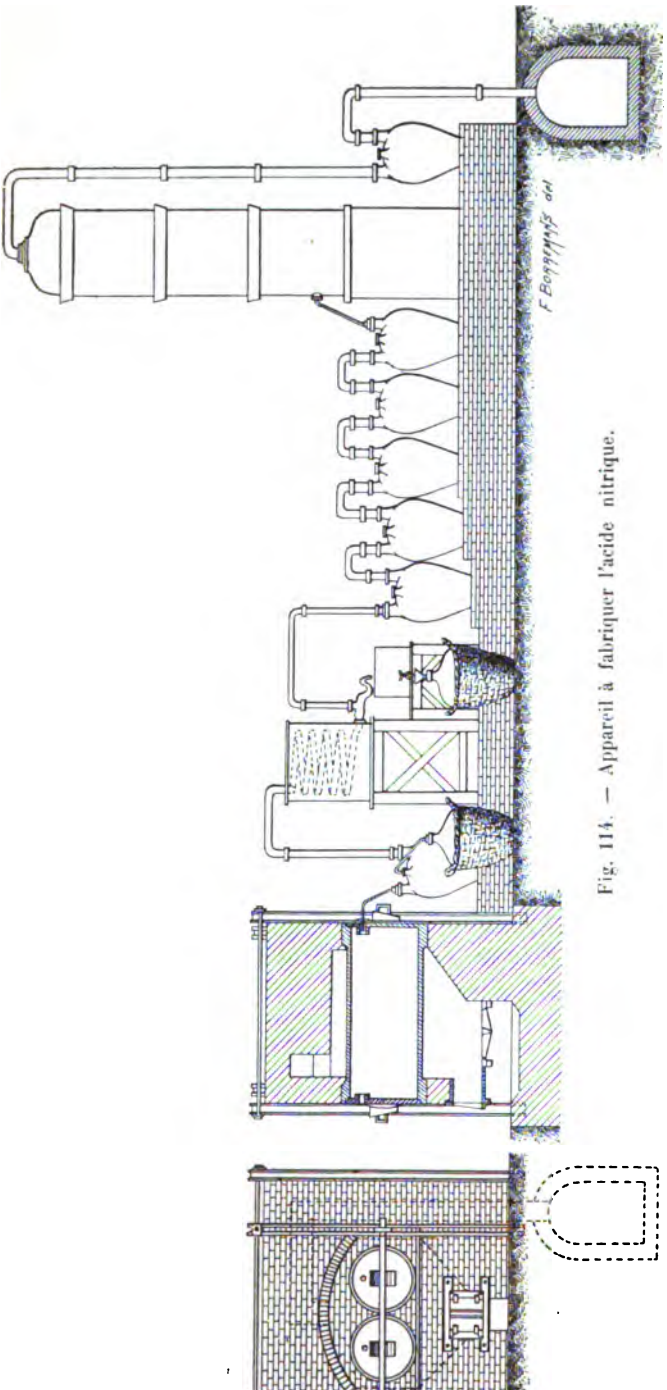


Fig. 114. — Appareil à fabriquer l'acide nitrique.

*geselschaft*, semblent promettre un véritable bouleversement dans l'industrie des cyanures et des engrais azotés.

Le procédé adopté consiste à faire absorber l'azote par le carbure de calcium chauffé : il se forme dans ces circonstances, avec élimination de la moitié du carbone contenu dans la matière première, une substance appelée cyanamide de calcium. Le produit brut obtenu, mélange de cette combinaison avec du charbon et de la chaux, contient suivant son mode de fabrication de 14 à 22 p. 100 d'azote : on lui a donné le nom commercial de « chaux azotée » (Kalkstickstoff). Son action fertilisante a été étudiée avec soin, depuis le printemps de 1901, et il semble que l'on ait là un excellent engrais.

D'autre part, il est facile de transformer le cyanamide de chaux soit en cyanure, soit en ammoniaque : il suffit de le fondre avec du chlorure de sodium pour obtenir un produit contenant 30 p. 100 de cyanure ; ce cyanure brut peut servir avec avantage pour le traitement des minerais d'or.

Le cyanamide de chaux, traité par l'eau,

se transforme en un composé ne contenant plus que de l'azote, du carbone et de l'hydrogène : le dicyanamide. Ce nouveau produit, fondu avec du carbonate de soude, donne comme réaction principale du cyanure de sodium extrêmement pur. Il se dégage en même temps de l'ammoniaque que l'on condense, et il se sublime des produits polymérisés, tels que la mélamine.

L'obtention facile de ces composés azotés est par elle seule très intéressante, car elle permet d'espérer de nouvelles synthèses dans le groupe des dérivés de l'urée.

En résumé, le produit de l'action de l'azote à haute température sur le carbure de calcium se présente à la fois comme un engrais très riche, et comme une source de cyanures pouvant être obtenus à bas prix. Il semble que cette industrie naissante doive prendre bientôt un grand développement.

**Description schématique de la fabrication de l'acide sulfurique par la méthode des chambres de plomb.** — Le gaz sulfureux produit dans les fours de grillage arrive mêlé d'air dans la première des trois chambres de plomb après avoir traversé un appareil appelé *tour de Glover*, dont nous verrons l'usage. Dans les chambres de plomb, le gaz sulfureux rencontre de l'acide azotique et de la vapeur d'eau qui le transforme en acide sulfurique.

L'excès d'air et les composés nitreux volatils résultant de ces réactions sortent de la troisième chambre de plomb et traversent de bas en haut la tour de Gay-Lussac dans laquelle ils sont mis en contact avec de l'acide sulfurique purifié qui dissout les produits nitreux. Cet acide sulfurique chargé de produits nitreux est renvoyé dans la tour de Glover qu'il parcourt de haut en bas et qui, comme nous l'avons dit, est traversée par le gaz sulfureux venant des fours.

Ce gaz réduit les produits nitreux en donnant du bioxyde d'azote qu'il entraîne avec lui dans les chambres de plomb. Donc l'effet combiné des tours de Gay-Lussac et de Glover est de restituer aux chambres de plomb l'azote apporté par l'acide nitrique qu'on y a introduit. Théoriquement donc, on n'aurait qu'à faire un premier apport d'acide azotique, puis il serait inutile d'en ajouter, puisque son azote repasserait continuellement dans la fabrication et que son oxygène serait fourni par l'introduction de l'air.

On voit aussi que la tour de Glover recevant des fours du gaz sulfureux sec et chaud agira encore sur l'acide sulfurique nitreux qui lui vient de la tour de Gay-Lussac en le concentrant, puisque son eau sera entraînée par le gaz sulfureux en même temps que le bioxyde d'azote. Donc, l'acide sulfurique qui sera condensé à la partie inférieure du Glover sera dénitré et déjà assez concentré.

C'est cet acide qui sera ensuite envoyé pour une part aux appareils de purification et de concentration pour être vendu, et pour une autre part à la tour de Gay-Lussac pour dissoudre les gaz nitreux à leur sortie des chambres de plomb.

L'acide sulfurique des chambres de plomb est écoulé directement au dehors ou mieux est monté en haut de la tour de Glover et la traverse du haut en bas, ce qui le concentre et le prive des composés nitreux qu'il a pu dissoudre dans les chambres.

Le croquis suivant permet de suivre l'explication qui vient d'être donnée et facilitera les descriptions qui suivront (fig. 115).

**Étude des gaz des fours.** — Pour qu'il y ait tirage dans une cheminée, il

faut que la densité des gaz qu'on y envoie soit inférieure à celle de l'ai ambiant.

Il est facile de calculer la densité des gaz qui s'échappent des fours dan lesquels on brûle du soufre. Nous parlerons ensuite du cas plus fréquent cor respondant à la combustion des pyrites.

Lorsque du soufre brûle pour donner du gaz sulfureux, il absorbe un volum d'oxygène égal au volume de gaz sulfureux produit. Lorsqu'on veut envoye avec ce gaz sulfureux la quantité d'oxygène qui sera nécessaire à sa transfor mation ultérieure en acide sulfurique, on est conduit à ajouter une mass d'oxygène égale à la moitié de celle qui a servi à transformer le soufre en ga

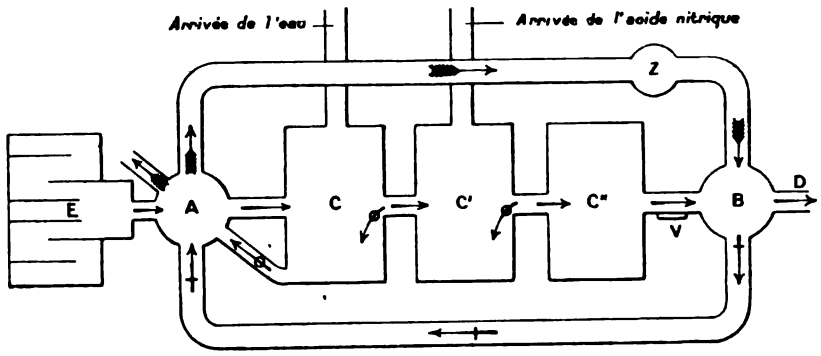



Fig. 115. — A, Tour de Glover. — B, Tour de Gay-Lussac. — C, C', C'', Chambres de plomb. — D, Cheminée. — E, Fours à pyrite. — → Gaz sulfureux. — —+→ Acide sulfurique nitreux — ←o— Acide sulfurique des chambres. — ➡ Acide sulfurique dénitré. — Z, Monte acide.

sulfureux. De plus, l'expérience apprend qu'il faut 5,18 p. 100 de plus d'oxygène que ne l'indique la théorie. Enfin, puisqu'il s'agit de l'oxygène de l'air, il faut tenir compte du volume de l'azote que l'on se trouve dans la nécessité de lance dans le mélange gazeux.

Ces considérations montrent qu'il est facile de calculer la composition du mélange gazeux qui sort des fours.

Un litre de ce mélange renferme :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $SO^2 = 0^{lit},1123$ | correspondant au poids | .... .. . .... . . | $0^{gr},3226$ |
| $O = 0^{lit},0977$ | — | ..... | $0^{gr},1397$ |
| $Az = 0^{lit},7900$ | — | ... ..... | $0^{gr},9934$ |
| | | | $1^{gr},4557$ |

Le poids du litre de ce mélange à 0° et sous 760° est de $1^{gr},4557$.

Comme, en réalité, ces gaz sont à une température supérieure à 100°, le poids du litre devient seulement $1^{gr},0647$.

Or le poids du litre d'air est de 1,2049 à 20° ou de $1^{gr},1463$ si la température extérieure atteint 35°.

Donc, le tirage sera toujours assuré.

La présence de la vapeur d'eau dans les gaz des fours diminue encore la densité de la masse gazeuse et ne fera qu'activer le tirage.

L'appel d'air sera d'autant plus grand que la cheminée sera plus élevée, c'est pourquoi on fait arriver les gaz à la partie supérieure des chambres et non en bas.

Considérons maintenant le volume de l'air nécessaire pour brûler un poids déterminé de soufre. Puisque nous savons que dans $1^{gr},4547$ de gaz des foyers il y a $0^{gr},3226$ de gaz sulfureux contenant $0^{gr},1613$, de soufre, nous avons tous les éléments pour connaître le poids d'air indispensable à la combustion de 1 kilogramme de soufre. Le calcul montre qu'il faut 6199 litres d'air sec à 0° ou 6654 litres d'air sec à 20° ou 6809 litres l'air humide à 20° toujours sous 760 millimètres. Comme un poids déterminé de l'air correspond à un volume d'autant plus grand que la température est plus élevée ou la pression barométrique plus basse, il en résulte que le volume d'air varie d'une fabrique à l'autre avec le climat et l'altitude de l'usine.

Il est donc très important de régler la quantité d'air qui pénètre dans les appareils. Pour cela, on dispose de deux registres au moins. Le premier règle l'entrée de l'air sous la grille des fours, l'autre est placé à la sortie des gaz (tuyau d'échappement). Analysons leurs effets. Si le registre de sortie est trop fermé, la pression s'élève dans les chambres, puis dans les fours; le tirage diminue. On a trop de gaz sulfureux et pas assez d'air dans les chambres.

Si le registre de sortie est trop ouvert, il en résulte une diminution de pression dans les chambres ; l'air y pénètre par les fissures et devient trop abondant par rapport au gaz sulfureux.

Si le registre d'entrée du four est trop ouvert, il y a trop d'air appelé et la pression augmente dans les chambres ; la pression y serait trop faible et l'acide sulfureux trop abondant s'il n'était pas assez largement ouvert.

En général, la surface de l'ouverture de sortie doit être environ deux tiers de celle d'entrée.

Examinons ce qui se passe lorsque l'on brûle des pyrites au lieu du soufre, en supposant la pyrite formée de 46,66 p. 100 de fer et de 53,34 p. 100 de soufre.

La théorie est exprimée par l'équation :

$$2\,FeS^2 + 11\,O = Fe^2O^3 + 4\,SO^2,$$

ce qui nous montre tout de suite qu'il faudra plus d'air que dans le cas du soufre, puisqu'il faudra de l'oxygène pour faire l'oxyde de fer. Aussi en faisant les calculs, et en tenant compte que, dans ce cas, l'expérience a prouvé que l'excès de l'oxygène doit être de 6,4 p. 100 au lieu de 5,18 p. 100 sur la théorie, on trouve qu'il faut $8\,407^{lit},2$ d'air (au lieu de 6199 litres) pour brûler 1 kilogramme de soufre.

On constate de plus, que le poids du litre de mélange gazeux est plus faible dans le second cas (1,4122 au lieu de 1,4557). Donc le tirage se fera mieux dans les fours à pyrite que dans les fours à soufre; c'est un avantage. Mais, le volume des gaz correspondant à la combustion d'un poids déterminé de soufre devra être plus grand dans la préparation d'environ un tiers, ce qui conduira à augmenter le volume des chambres de plomb; c'est un inconvénient.

La meilleure composition des gaz a été indiquée par Gerstenhoefer; elle

correspond à 10,65 p. 100 de gaz sulfureux et 10,35 p. 100 d'oxygène dans le cas du soufre et de 8,80 p. 100 de gaz sulfureux et 9,60 p. 100 d'oxygène dans le cas des pyrites. Je ne traiterai pas des méthodes analytiques pour déterminer quantitativement les proportions de ces gaz, mais je dirai deux mots des principaux fours de grillage qui ont servi et servent souvent encore dans les fabriques d'acide sulfurique.

Pour brûler le soufre, on a employé le four Harrison-Blair qui a donné de très bons résultats (fig. 116).

Le soufre volatilisé et brûlé en A donne des gaz qui passent dans les compar-

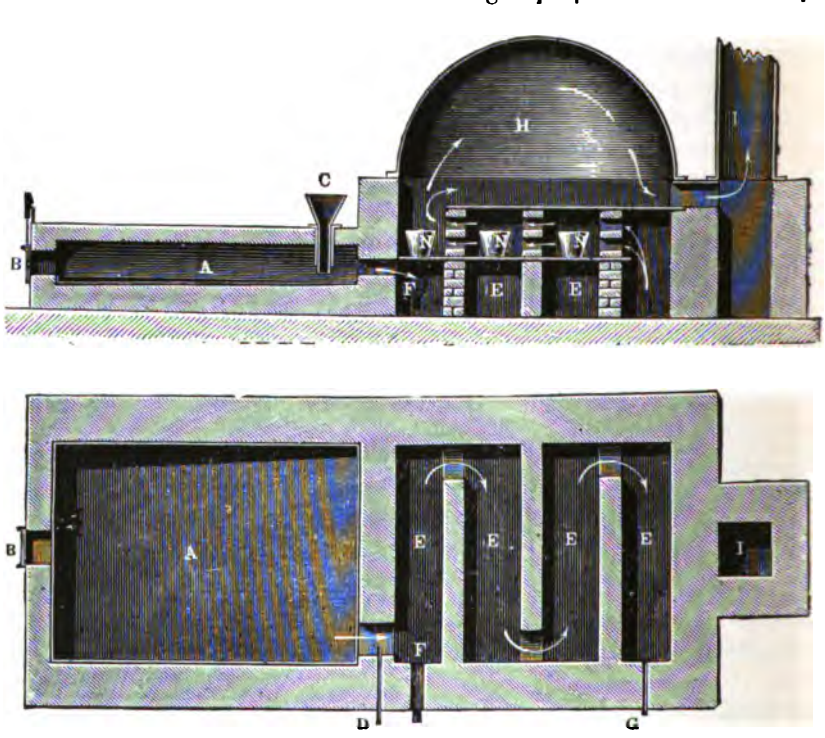



Fig. 116. — Four à brûler le soufre de Harrison-Blair (cliché Lunge).

timents E E E puis circulent à l'étage supérieur où ils rencontrent des marmites renfermant des nitrates. Les gaz sulfureux et nitreux se rendent dans la cheminée I.

Le four Ollivier et Perret (fig. 117) est un four à pyrites qui permet de brûler la roche et le fin. On brûle la roche en bas et le fin sur les étages supérieurs et on fait tomber ensuite les cendres des étages les plus élevés successivement sur chacun des étages inférieurs plus voisins du foyer jusqu'à combustion complète.

L'appareil de Gerstenhoefer sert surtout à brûler le fin (fig. 118). On allume en *a* le foyer et on chauffe le four. On verse avec régularité la poussière de pyrite à l'aide d'un distributeur placé à la partie supérieure du four. Cette poudre tombe sur les seize rangées de barreaux réfractaires. Lorsqu'elle arrive aux

barreaux inférieurs, on éteint le foyer *a* et la poussière continue à brûler sans

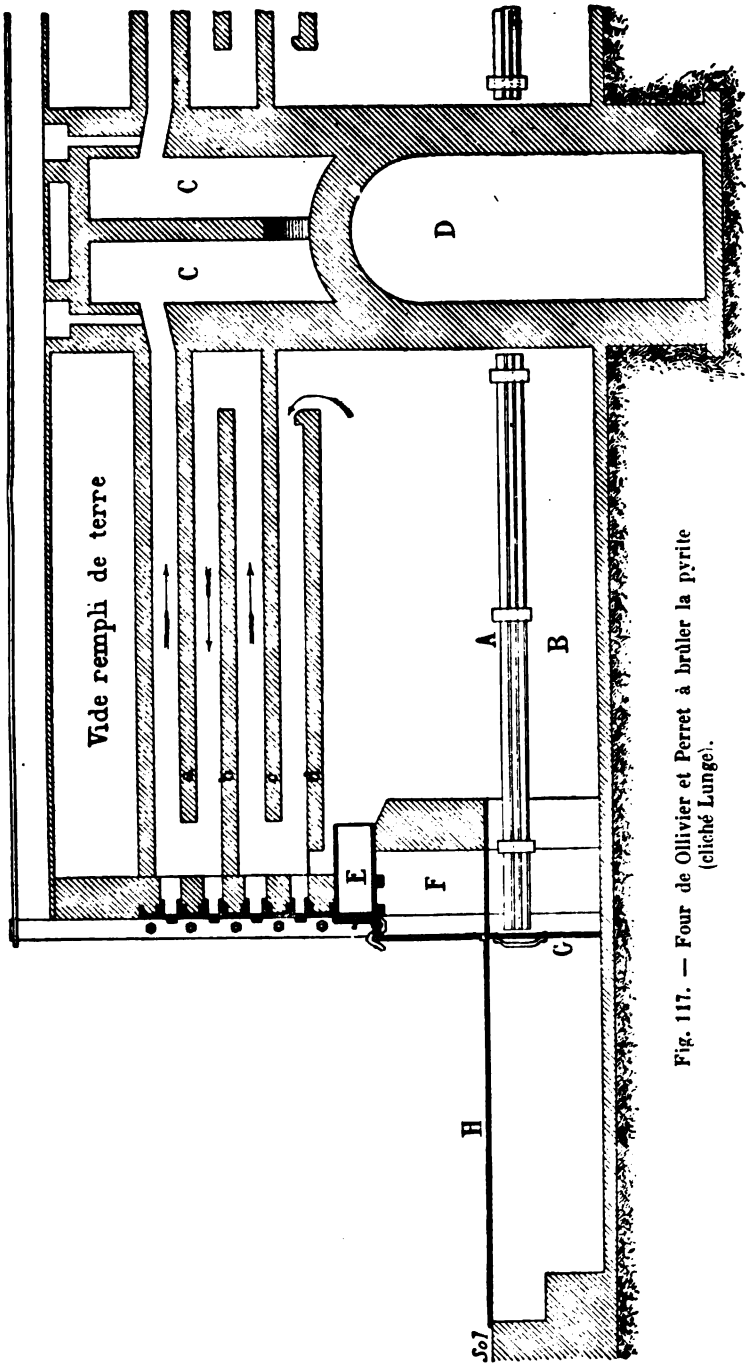



Fig. 117. — Four de Ollivier et Perret à brûler la pyrite (cliché Lunge).

l'aide d'autre combustible. Le maniement de cet appareil est délicat, les barreaux

mobiles sont fragiles, mais il a permis d'employer des minerais pulvérulents difficiles à traiter autrement.

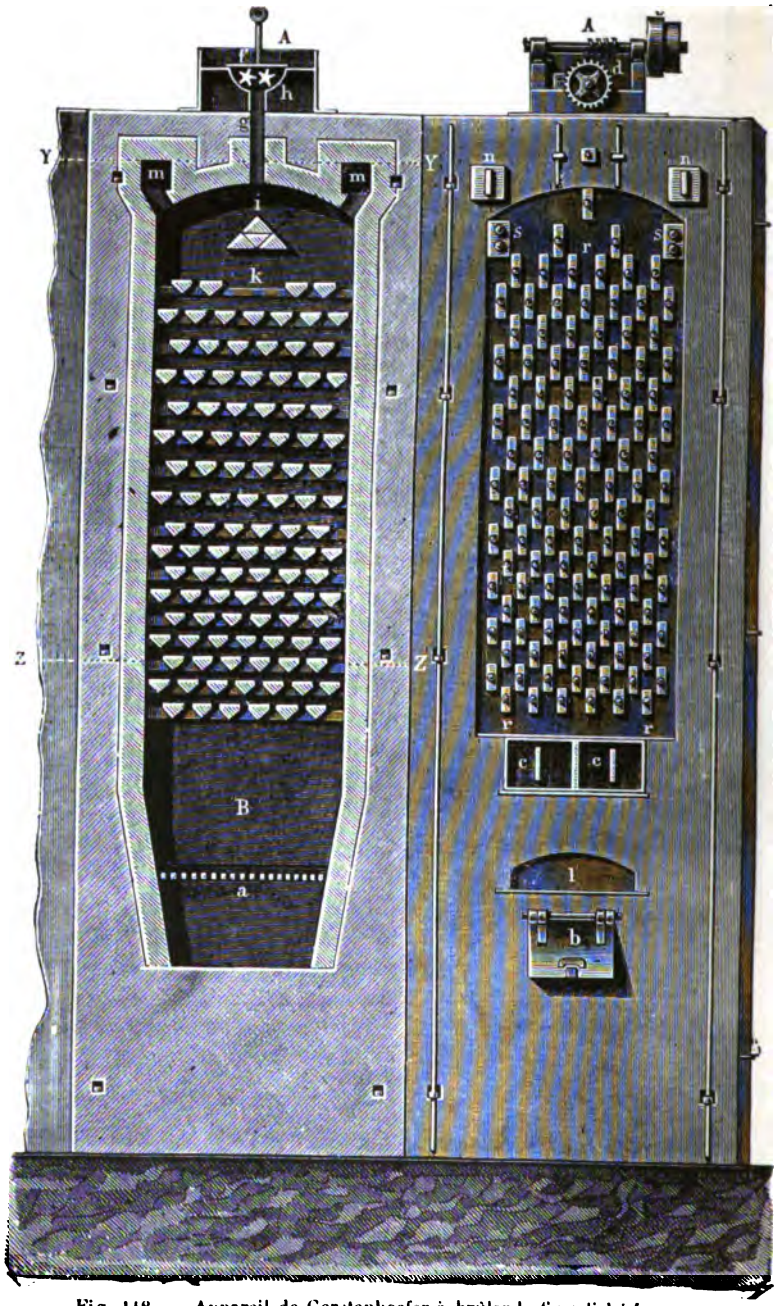



Fig. 118. Appareil de Gerstenhoefer à brûler le fin (cliché Lunge).

Le four classique de Malétra (fig. 119) rappelle celui d'Ollivier et Perret. L'ouvrier fait tomber les cendres toutes les six heures de la sole inférieur

dans le cendrier, puis amène le minerai placé sur la sole immédiatement supérieure sur celle qu'il vient de rendre vide et ainsi de suite jusqu'à ce que la sole qui domine toutes les autres soit libre. Alors, on y apporte une quantité de pyrite suffisante pour la couvrir complètement sur une épaisseur de quelques centimètres. Ce four est d'un maniement simple, il donne des résultats excellents dans la pratique; aussi a-t-il été le plus employé; 16 fours semblables brûlent en 24 heures 5600 kilogrammes de pyrite à 48 p. 100 de soufre, c'est-à-dire 2888 kilogrammes de soufre.

Les fours à pyrites employés actuellement (1) sont représentés fig. 120 et 121.

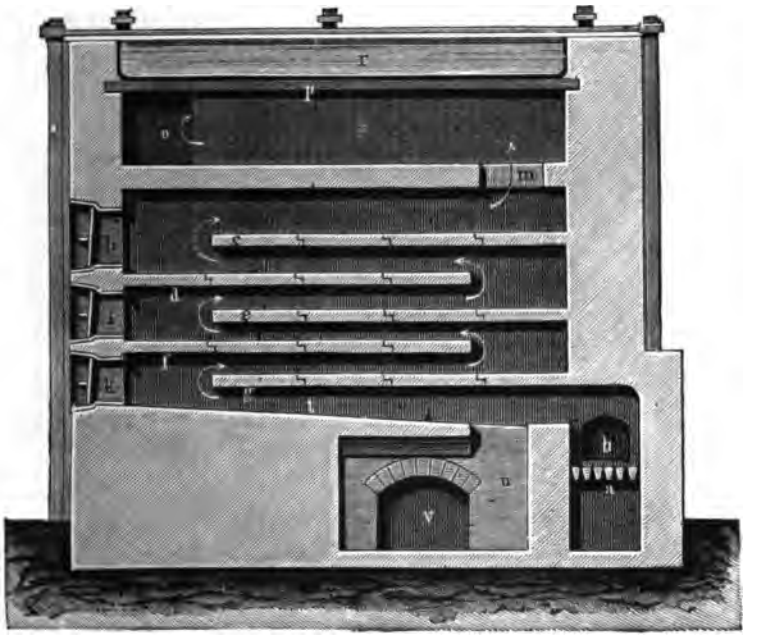


Fig. 119. — Four de Malétra à brûler la pyrite (cliché Lunge).

**Travail dans les chambres de plomb et dans les appareils qui y sont annexés.** — Si nous supposons que les chambres n'ont pas encore servi, il y a quelques indications spéciales à donner.

Le fond des chambres étant formé d'une cuve de plomb (à fond plat) dans laquelle les parois de plomb verticales qui forment les murs des chambres viennent plonger sans arriver cependant au contact, il faut répandre dans la cuvette un liquide qui ferme la partie inférieure de la chambre. Il vaudrait mieux ne rien mettre que de se servir de l'eau qui avec l'acide nitrique introduit donnerait un liquide corrosif pour le plomb (Lunge). On verse ordinairement de l'acide sulfurique marquant 45°.

On fait d'abord arriver l'acide azotique et la vapeur d'eau pendant cinq ou six heures, puis seulement les gaz des fours. On appelle *tête* des chambres l'endroit où arrivent les gaz des fours dans la première chambre et *queue* la partie de la troisième chambre par laquelle les gaz sortent en se dirigeant vers la tour de Gay-Lussac.

(1) Voir aussi à la fin de l'ouvrage la note additionnelle II.

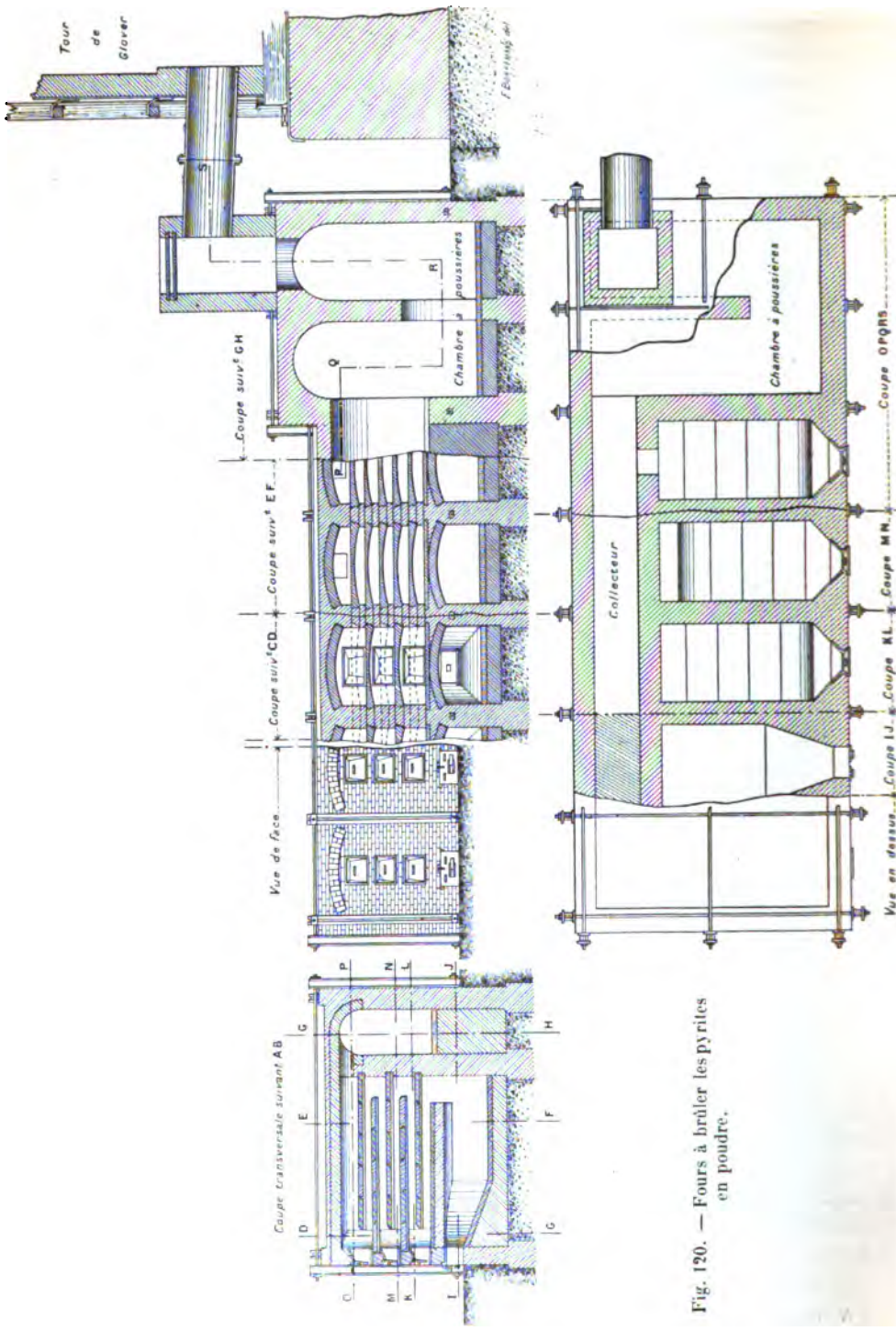



Fig. 120. — Fours à brûler les pyrites en poudre.

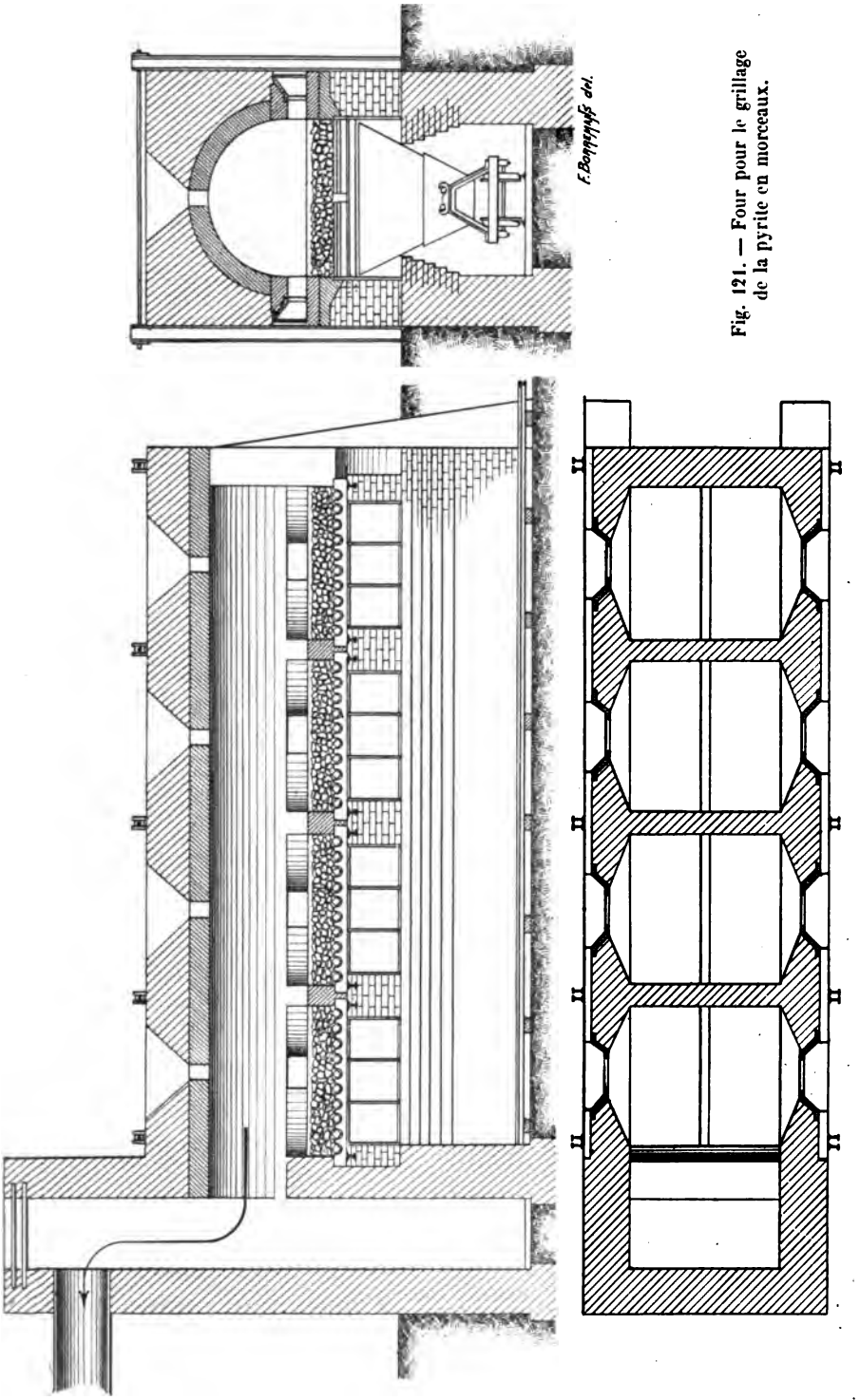


Fig. 121. — Four pour le grillage de la pyrite en morceaux.

On voit que l'allure est bonne quand la pression dans la première chambr (chambre de tête) est d'environ de 2 millimètres d'eau supérieure à la pressio atmosphérique. Cet excès de pression doit être encore positif mais très faibl dans la seconde chambre et très faible mais négatif dans la troisième.

Dans l'intérieur des chambres la vitesse de la masse gazeuse doit être envi ron de 20 à 25 centimètres par minute, donc très petite. Dans le four, l flamme doit monter droite et le four ne doit pas refouler. Le règlement d tirage doit être bon, c'est-à-dire que la température des gaz et leur pressio soient compatibles avec ces conditions.

*Il est important de régler l'alimentation de* la vapeur d'eau.

Cette vapeur est fournie par une chaudière chauffée par les fours à pyrite.

La vapeur s'échappe par un orifice de section déterminée sous une pressio qui est enregistrée par un manomètre, de sorte qu'on sait, lorsqu'on a constat que les chambres marchent bien, quelle pression doit être maintenue.

Les jets de vapeur sont avec avantage disposés dans les tuyaux de commu nication des chambres afin d'aider au tirage, mais on peut se contenter de faire arriver la vapeur d'eau dans la première chambre.

On dit que l'alimentation de la vapeur d'eau est bien réglée quand le degré de l'acide sulfurique est de 57° à 58° dans la première chambre (au plus 59°), de 53° dans la deuxième et de 50° dans la troisième. L'excès de la vapeur d'eau a pour inconvénient de faire baisser le degré de l'acide sulfu rique dans la cuvette (qui forme le fond de la chambre). Alors, l'acide nitrique peut y rester dissous et ne plus réagir sur le gaz sulfureux. Ce gaz ne se transformant plus en acide sulfurique, ne fixe plus l'eau qui continue d'affluer dans la chambre. Il en résulte que cette eau se condense et vient encore augmenter la dilution de l'acide de la cuvette. Donc, la fabrication s'arrête et le plomb de la cuvette commence à être attaqué par l'acide azotique assez abondant et assez dilué, et le gaz sulfureux sort par la cheminée, d'où résulte une perte de soufre.

Si l'on veut *remonter* la chambre, il faut faire un sacrifice de nitrate, et l'opération est toujours difficile.

Si la chambre *repart*, on en est averti parce que son contenu gazeux observé par un regard reprend la couleur rouge alors qu'il avait la teinte grise.

L'excès d'eau aurait encore l'inconvénient de transformer les composés nitreux en azote et protoxyde d'azote qui ne sont plus réoxydables par l'oxygène de l'air ; on aurait :

$$2\,SO^3 + Az^2O^3 + 2\,H^2O = 2\,SO^4H^2 + Az^2O$$

et

$$3\,SO^2 + Az^2O^3 + 3\,H^2O = 3\,SO^4H^2 + Az^2.$$

Le manque d'eau, moins grave que l'excès, donne du sulfate de nitrozyle qui se dépose en cristaux dans les tuyaux de communication des chambres ou se dissout dans l'acide de la cuvette, car l'acide à 55° est déjà capable de les dissoudre.

Si l'eau est assez abondante, on sait que ce composé est dédoublable en acide sulfurique et acide azoteux.

Si l'on refait passer tout l'acide produit dans les chambres par une tour dénitrante, l'inconvénient de produire du sulfate de nitrozyle en dissolution n'est pas grave.

Quant à la trop grande concentration de l'acide sulfurique, on sait qu'elle peut atteindre 60° sans dommage.

Mais l'inconvénient de marcher un moment sans assez d'eau est qu'il faut en lancer un excès ensuite et que cela présente les inconvénients déjà signalés.

On suit la marche des réactions avec des appareils spéciaux.

L'*introduction de l'acide nitrique* doit être réglée, comme celle de l'eau du reste, d'une manière différente si l'on opère avec un condenseur de Gay-Lussac ou sans.

On peut faire un quart de plus d'acide avec un même cubage de chambres si l'on se sert d'un Gay-Lussac parce qu'on peut faire travailler la dernière chambre sans craindre l'excès des vapeurs nitreuses qui, sans le Gay-Lussac, seraient perdues avec l'oxygène non utilisé.

Dans la première chambre, l'acide nitrique se trouve en présence d'un excès de gaz sulfureux, donc il est sans cesse ramené à l'état de bioxyde incolore, donc la première chambre doit être incolore, la seconde peut être un peu rougeâtre, la troisième doit être rouge, ce que l'on constate à l'aide d'un regard spécial appelé *lanterne*.

Si la lanterne de queue n'était pas rouge, c'est que le gaz sulfureux sortirait sans avoir été oxydé.

Pour étudier la proportion des composés nitreux dans les chambres, on essaie l'acide de la cuvette et celui des gouttes qui suintent le long des murs au moyen d'une solution de sulfate ferreux. L'acide de la cuvette ne doit jamais contenir de proportion notable de composés nitreux (sulfate de nitrozyle). Nous en savons la signification.

L'acide des gouttes doit être plus nitreux, car elles représentent le travail dans l'atmosphère gazeuse, tandis que l'acide plus étendu de la cuvette ne doit pas retenir de proportions notables de composés nitreux.

Si l'acide des gouttes de la première chambre et celui de la cuvette sont trop nitreux, on diminue l'alimentation de l'acide azotique. Dans la troisième chambre les deux acides doivent être nitreux.

La lanterne de queue doit être rouge, avons-nous dit. Elle peut être grise si l'on a trop de vapeur et aussi si l'on n'en a pas assez. Si on n'en a pas assez, l'acide sulfurique de la troisième chambre trop concentré retient l'acide nitrosulfurique en solution. Si l'on a trop de vapeur, l'acide trop dilué de la troisième chambre dissout l'acide nitrique. Le degré aréométrique de l'acide sulfurique prélevé indique dans quel sens on doit modifier le débit de vapeur d'eau.

Examinons, enfin, la température.

Les opinions ne sont pas concordantes sur les limites de température compatibles avec un bon travail. Il semble cependant qu'on ne doive pas dépasser 65° en été, parce que l'acide nitrique se décomposerait en azote et protoxyde d'azote. La température ne doit pas être inférieure à 40°, parce que l'acide nitrique deviendrait soluble dans l'acide sulfurique.

Les trois sources de chaleur dans les chambres sont :

1° Les gaz qui sortent des fours générateurs de gaz sulfureux, surtout ;

2° La vapeur d'eau lancée dans les chambres ;

3° Les réactions réalisées dans les chambres.

On peut diminuer la première cause surtout en allongeant les tuyaux qui au lieu de 3 mètres peuvent avoir 90 mètres si l'on fait arriver les gaz par la troisième chambre au lieu de la première en renversant la marche des chambres, la deuxième en faisant arriver la vapeur sous la pression de une atmosphère et moins, au lieu de deux ou trois comme on le fait souvent.

D'après Schwarzenberg, le volume des gaz des chambres doit être renouvelé en 5 h. 45.

La capacité totale des chambres varie entre 3000 et 6000 mètres cubes.

L'acide qui sort directement des chambres marque environ 55° Baumé; celui qui sort du Glover est à 60-62°.

On ne peut guère concentrer dans des bassines de plomb à l'air libre, l'acide pour l'amener à plus que 62°. Donc pour arriver à 66°, il faut employer des appareils spéciaux que nous examinerons plus loin.

L'acide dit acide *à 66° ordinaire* renferme 93-94 p. 100 d'acide de formule $SO^4H^2$ et marque en réalité 65°,50 à 65°,75.

L'acide dit acide *à 66° plein* contient 97-98 p. 100 de $SO^4H^2$ et marque 65°,75 à 66°.

L'acide *à 66° pur* titre 99,5 à 99,75 de $SO^4H^2$ et marque vraiment 66° Baumé.

La tour de Glover est en briques; elle renferme des briques, des tronçons de bouteilles, ou d'autres matières silicatées, destinées à diviser l'acide sulfurique nitreux qui vient du Gay-Lussac, et qui traverse de haut en bas l'appareil qui est, au contraire, parcouru de bas en haut par des gaz chauds qui viennent des fours, et qui, en sortant de cette tour, passent dans les chambres. La tour de Glover (fig. 122) mesure 10 mètres de haut sur $2^m,70$ de diamètre. La section est cylindrique. La réaction qui s'y passe est exprimée par la formule :

$$2\,SO^2.OH.O.AzO + SO^2 + 2\,H^2O = 3\,SO^2(OH)^2 + 2\,AzO.$$

La tour de Gay-Lussac (fig. 123) est haute de 14 mètres et son diamètre n'a que $1^m,80$. Elle renferme de gros morceaux de charbon sur lesquels vient tomber l'acide sulfurique qui est versé à sa partie supérieure à l'aide d'un distributeur automatique. Cet acide est monté en haut de la tour par un monte-acide (fig. 124).

L'acide réagit sur les dérivés nitreux qui sortent des chambres ainsi que l'indique l'équation :

$$(n+2).SO^2.(OH)^2 + Az^2O^3 = 2\,SO^2OH.OAzO + n\,SO^4H^2 + H^2O.$$

En réalité, cette molécule d'eau est fixée par l'acide sulfurique concentré en excès dont le titre baisse un peu, mais qui, étant encore supérieur à 55°, est tel que l'acide peut encore dissoudre le sulfate de nitrozyle pour le décomposer.

Bien des théories ont été données sur la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb. Clément et Desormes, Davy, Berzélius, Péligot, Weber, Winckler, Lunge et Sorel ont proposé des systèmes d'équations rendant assez bien compte des faits.

On sait que la théorie la plus simple consiste à admettre que le gaz sulfureux

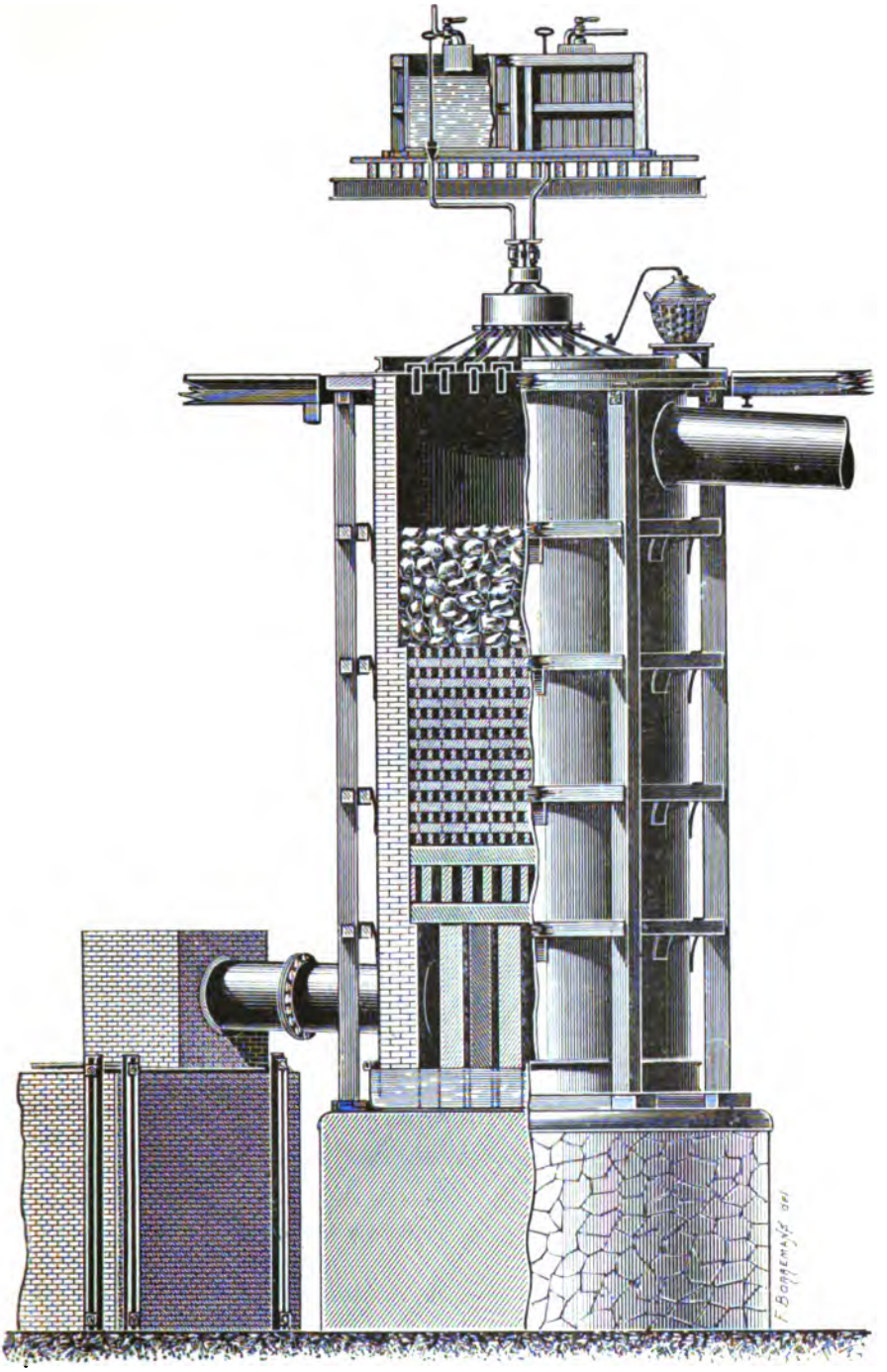
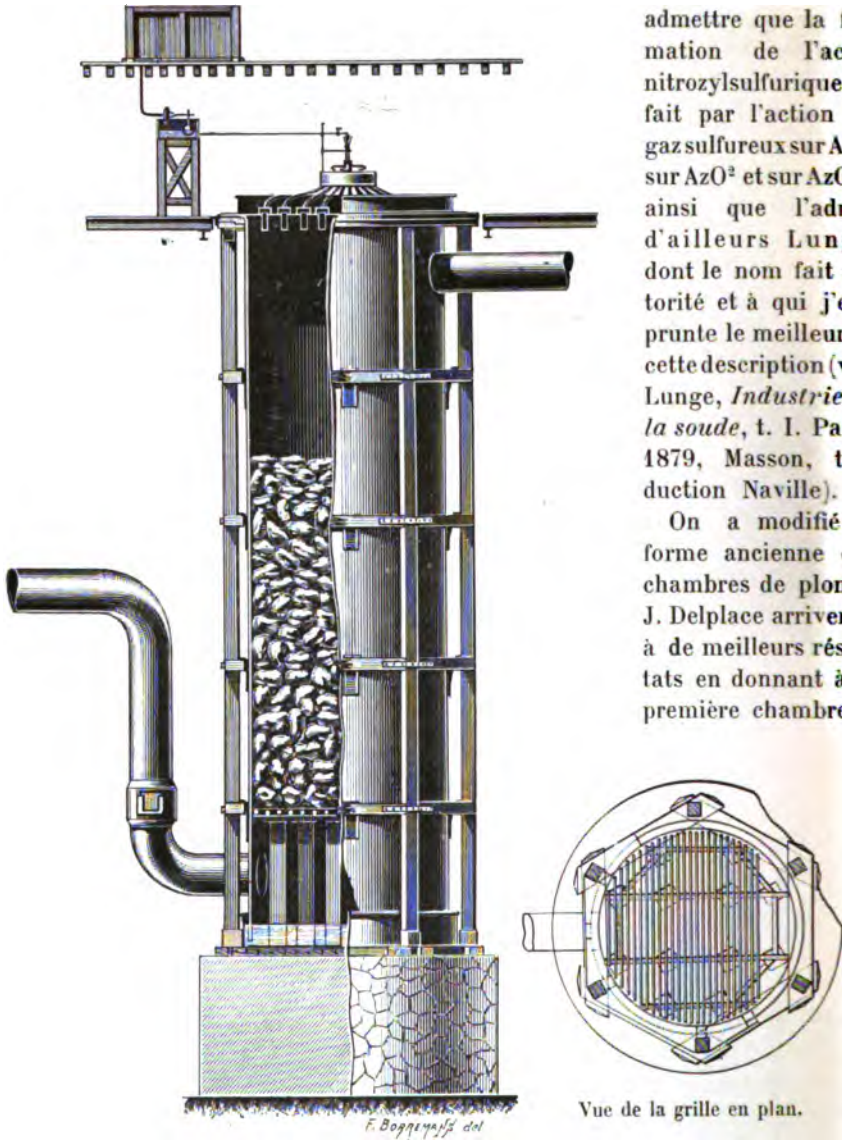


Fig. 122. — Tour de Glover.

se transforme en acide nitrozylsulfurique qui est décomposé par la vapeur d'eau en acide sulfurique et trioxyde d'azote $Az^2O^3$. Comme ce dernier se décompose en bioxyde d'azote et en acide azoteux qui peuvent réagir sur l'acide sulfureux, il faut donc admettre que la formation de l'acide nitrozylsulfurique se fait par l'action du gaz sulfureux sur AzO, sur $AzO^2$ et sur $AzO^2H$ ainsi que l'admet d'ailleurs Lunge, dont le nom fait autorité et à qui j'emprunte le meilleur de cette description (voir Lunge, *Industrie de la soude*, t. I. Paris, 1879, Masson, traduction Naville).

On a modifié la forme ancienne des chambres de plomb. J. Delplace arriverait à de meilleurs résultats en donnant à la première chambre la



Vue de la grille en plan.

Fig. 133. — Tour de Gay-Lussac.

forme annulaire ; la seconde serait au centre de la première et les gaz en sortant traverseraient deux tours de Gay-Lussac.

Benker interpose après les fours un appareil filtrant à sec qui retient les poussières et les produits arsenicaux.

**Sur la garniture des tours de Gay-Lussac et de Glover.** — 1° *Tour de Gay-Lussac.* — Nous avons dit que la tour de Gay-Lussac est généralement garnie de morceaux de coke. Toutefois, ces blocs se laissent pénétrer par le sulfate de plomb et, après un certain temps, ils perdent leur porosité. Quelques fabricants se sont demandé s'il n'y aurait pas intérêt à faire les frais de remplacer le coke par la brique ou par les briques courbes. D'après les résultats obtenus par onze fabricants qui ont communiqué leurs idées à P. Spence et fils, il semble acquis que la surface de contact est beaucoup plus grande avec le coke qu'avec la brique ; qu'il faut éviter les petits morceaux de coke; que les dépôts de sulfate de fer et de plomb se produisent surtout à la partie supérieure de la tour et qu'on doit laisser ces dépôts se produire dans des réservoirs où l'on peut faire passer l'acide avant de l'envoyer dans la tour ; **que la quantité d'acide**

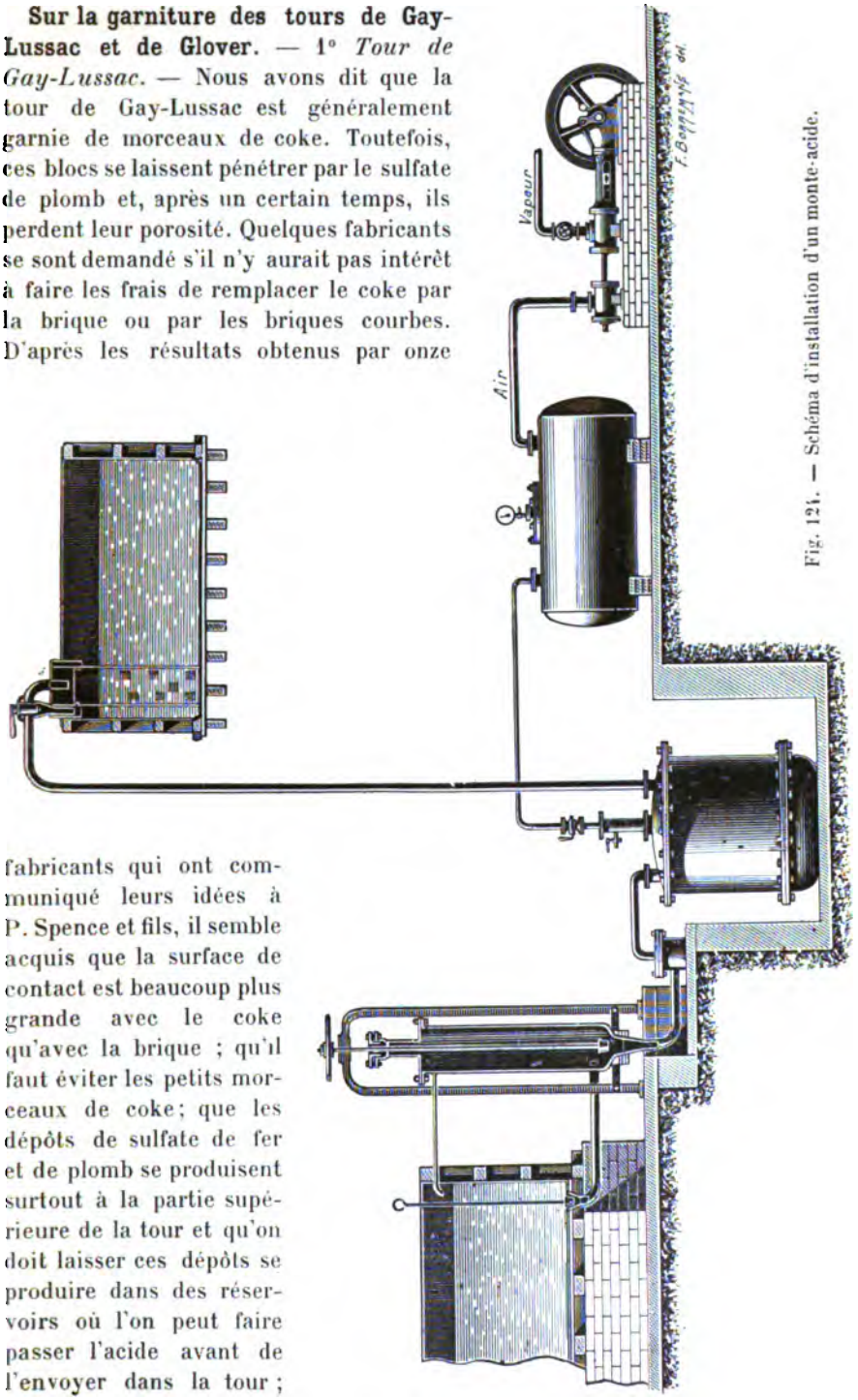



Fig. 124. — Schéma d'installation d'un monte-acide.

sulfurique nitreux emmagasiné dans le coke favorise la régularité de la fabrication, ce qui ne peut être obtenu avec des substances moins poreuses.

Il semble donc que le coke doive être conservé. Cependant Spence et fils ont fait garnir leurs tours de briques.

Il faut attendre les résultats de leurs expériences.

2° *Tour de Glover.* — D'après Fritz Lüty, la grande prospérité de l'industrie allemande est due en partie aux perfectionnements des organes servant à la préparation de l'acide sulfurique et surtout à ceux de la tour de Glover (voir *Zeit. f. ang. Chem.* 1896, n° 21). Il est certain que, d'après Hasenclaver, la production de l'acide à 60° qui était, en Allemagne, de 358 149 tonnes en 1882, s'est élevée à 627 392 tonnes en 1890 et s'est encore beaucoup accrue depuis.

La tour dénitrante établie d'abord en 1842 à Chauny, puis en 1859 à Washington, a été reconnue depuis comme apportant une économie considérable et on l'a perfectionnée.

D'abord on l'emplissait de quartz, et l'espace occupé par les gaz était de 12 p. 100 ou de 15 p. 100 du volume total de la tour. En remplaçant le quartz par des plaques, le volume utile atteignait 35 p. 100 et avec les cylindres 58 p. 100.

Mais les plaques horizontales ne sont presque pas léchées par les gaz ascendants sur leur face supérieure et ne sont guère mouillées par l'acide descendant sur leur face inférieure sur laquelle précisément le contact des gaz se produit plus complètement.

Les cylindres échappent à ces critiques, mais ils ne semblent pas satisfaire les industriels, vraisemblablement parce qu'ils favorisent l'ascension trop rapide des gaz.

Lüty préconise un système de courts cylindres de poterie rugueuse de 60 millimètres de diamètre sur 120 millimètres de hauteur et de 20 millimètres d'épaisseur de paroi, disposés de telle manière que chaque cylindre recouvre en partie les trois autres (fig. 125, 126, 127, 128, 129). Il en résulte une grande quantité de petits orifices et une division et réunion successives des diverses parties des gaz pendant leur ascension à travers ces empilages.

Ces cylindres sont en terre réfractaire cuite à haute température ; ils supportent bien l'action des gaz qui arrivent à 350-400° en sortant des fours. Leur substance est blanche ; ils ont la dureté du verre. La cause de leur détérioration tient surtout aux grandes variations de température auxquelles ils sont soumis (150° environ).

Il est important, lorsque l'on nettoie une tour de Glover, de ne la laver à l'eau ou à l'acide froids qu'après lui avoir laissé le temps de se refroidir, ou bien de la laver avec ces liquides chauds ; il est utile aussi de ne pas laisser l'air atmosphérique pénétrer dans la tour une fois sa mise en marche. Toutes les perturbations de chaleur ou d'humidité altèrent beaucoup le garnissage de matière silicatée.

Lüty a donné des indications intéressantes sur l'installation intérieure d'une tour de Glover supposée de 3 mètres de diamètre. Le garnissage de cylindres doit s'élever jusqu'au niveau de la conduite de dégagement du gaz intérieur.

**Élimination des impuretés de l'acide sulfurique.** — Pour beaucoup d'usages on peut ne pas purifier l'acide sulfurique. Pour d'autres, au contraire, cela est ndispensable : par exemple, pour l'acide destiné à la pharmacie qui ne doit pas contenir d'arsenic.

On fait toujours la purification sur l'acide sortant des chambres avant concentration. Les impuretés sont :

Les acides arsénieux (surtout dans le Glover) et arsénique (surtout dans le

Fig. 125.

Fig. 126.

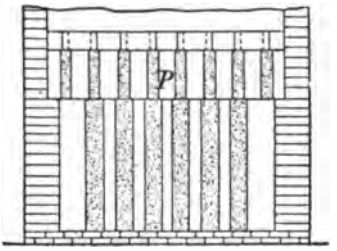



Fig. 128.

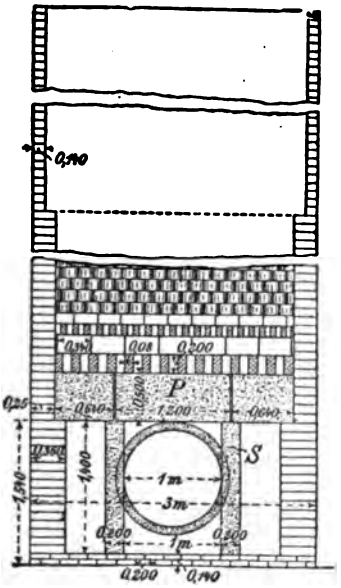



Fig. 127.

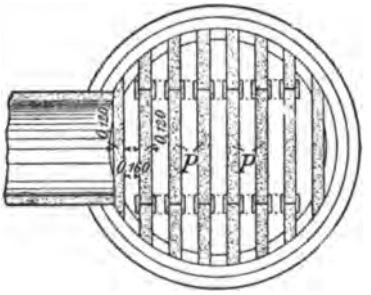



Fig. 129.

Garnissage de la tour de Glover (d'après Lüty).

Gay-Lussac), l'oxyde d'antimoine, le sélénium, le thallium, le fer, le plomb, le cuivre, l'alumine, la chaux, les alcalis, les acides sulfureux, nitreux, nitrique, les matières organiques.

La plupart ont peu d'importance.

Le plomb se dépose sous la forme de sulfate lorsqu'on dilue l'acide, et le fer se sépare spontanément en sulfate $(SO^4)^3Fe^2$ anhydre formant des cristaux très durs (c'est ce composé qui colore l'acide à 66° en rose).

L'arsenic ne se trouve pas en général dans l'acide préparé avec l'acide sulfureux fait au moyen du soufre, tandis qu'il se trouve dans celui préparé en partant des pyrites.

Les composés nitreux nuisent aux appareils de plomb et de platine pour la concentration.

Nous nous occuperons donc seulement de la purification dans le cas de l'arsenic et des *composés nitreux*.

Les autres impuretés n'ont pas d'inconvénient et ne valent pas la peine d'être *retirées de l'acide lui-même.*

Mais certaines d'entre elles sont intéressantes à retirer des suies, des boues et des poussières des manches des fours et des chambres à poussières.

Ainsi, nous nous occuperons de l'extraction du thallium et du sélénium des boues et poussières.

Nous rechercherons dans les résidus ou cendres de pyrite grillée le cuivre et l'argent.

Enfin, lorsqu'on veut avoir de l'acide sulfurique chimiquement pur on doit savoir le préparer, mais ce n'est plus à proprement parler un acide industriel.

Nous allons donc étudier :

| | |
|---|---|
| Dans l'acide.... | I. L'élimination de l'arsenic. |
| | II. L'élimination des matières nitreuses dans le cas d'une fabrication mal conduite, autrement il n'y en a pas. |
| | III. La préparation de l'acide pur. |
| Dans les boues et poussières. | IV. La recherche du thallium. |
| | V. La recherche du sélénium. |
| Dans les cendres des pyrites. | VI. La recherche du cuivre. |
| | VII. La recherche de l'argent. |

Et ensuite seulement nous parlerons de la concentration de l'acide.

**Élimination de l'arsenic.** — L'arsenic se trouve surtout à l'état d'acide arsénieux dans le Glover (à cause du gaz sulfureux réducteur) et à l'état d'acide arsénique dans le Gay-Lussac (à cause des produits nitreux oxydants).

Il ne constitue pas un inconvénient dans la fabrication de l'acide destiné à la fabrication du sulfate de soude; il est à ne pas tolérer dans l'acide qui sert à des préparations de produits alimentaires (lavage du noir animal des raffineries, préparations de la levure, matières colorantes destinées à des sirops, etc.) et il est nuisible dans l'acide qui sert au décapage des tôles, parce qu'il est réduit à l'état d'arsenic métallique qui fait des taches sur le fer sur lesquelles l'étain ne se fixe plus.

On élimine l'arsenic par divers procédés :

1° On oxyde l'acide arsénieux par le bichromate ou le permanganate de potasse (procédé un peu cher) et on distille. On a d'abord détruit les composés nitreux par l'acide oxalique à 1/2 p. 100 à 110°.

L'acide arsénique fixe reste dans la cornue.

L'acide sulfurique distille alors sans arsenic.

2° On le transforme en chlorure d'arsenic et on distille.

Le chlorure d'arsenic passe à 134°; il est facile à séparer de l'acide sulfurique.

3° On le précipite *à l'état de sulfure d'arsenic*; c'est le mode le plus employé.

On peut dans ce but employer les sulfures de baryum ou de sodium, ou encore l'hyposulfite de sodium qui est d'un prix peu élevé, ou enfin celui de baryum qui est un peu cher mais qui présente l'avantage de ne pas introduire de sel soluble.

La réaction est la suivante avec le sel de sodium :

$$As^2O^3 + 3\,S^2O^3Na^2 = As^2S^3 + 3\,SO^4Na^2$$

Le plus souvent on se sert de l'hydrogène sulfuré. On place alors l'acide sulfurique à purifier, dilué jusqu'à ne marquer que 46° Baumé, dans une cuve en plomb contenant 2000 kilogrammes d'acide. On chauffe à 75°.

On fait arriver le gaz sulfhydrique sous le fond de la cuve. Ce double fond est formé d'une plaque perforée placée à $0^{m},05$ du vrai fond. Il a pour but de diviser et de faire barboter le gaz dans le liquide. L'excès de l'hydrogène sulfuré se dégage par une tubulure ménagée dans le couvercle de l'appareil et il est brûlé.

Un acide contenant 0,11 à 0,14 p. 100 d'acide arsénieux n'en renferme plus que 0,003 après six heures d'un pareil traitement.

Le sulfure d'arsenic précipité est filtré sur de l'amiante.

L'hydrogène sulfuré est préparé par l'action de l'acide sulfurique à 50-52°B. venant des chambres (50 kilogr. d'acide sur le protosulfure de fer, 46 kilogr.). Ces quantités sont relatives au traitement de 2000 kilogrammes d'acide sulfurique arsénifère.

Le protosulfure de fer est obtenu en grand par la fusion de 380 parties de vieille ferraille avec 115 parties de soufre.

Le sulfate de fer provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le sulfure de fer est recueilli et mis à cristalliser. La liqueur acide est neutralisée par de la ferraille.

*Élimination des composés nitreux.* — Le meilleur procédé est encore celui de Pelouze ; il consiste à traiter l'acide par le sulfate d'ammoniaque. L'ammoniaque transforme le trioxyde d'azote, le peroxyde et l'acide azotique en azote et en eau en opérant à température convenable.

*Blanchiment de l'acide sulfurique commercial.* — G.-A. Le Roy a déposé un pli cacheté le 2 août 1889 à la Société industrielle de Rouen (inscrit sous le n° 243) pour enlever à l'acide sulfurique commercial sa légère teinte brune. Son procédé consiste à ajouter du permanganate de potasse (1 gramme à $0^{gr},05$ au moins par 100 kilogrammes d'acide) dans l'acide dont la température doit être inférieure à 50-60°. Il est avantageux d'introduire le permanganate en solution sulfurique parce qu'on peut graduer volumétriquement la dose. Si l'on a mis un petit excès de permanganate et qu'il en résulte une teinte un peu rosée de l'acide, on l'additionne d'une très faible quantité d'acide oxalique en solution d'acide sulfurique aqueux. Il en résulte une formation de gaz carbonique, d'oxyde de carbone et d'eau.

**Préparation de l'acide sulfurique pur.** — Pour l'avoir tout à fait pur il faudrait fabriquer l'acide sulfurique avec du gaz sulfureux, du bioxyde d'azote, de l'air et de l'eau purs dans un appareil en verre sans aucun joint ni bouchon en caoutchouc ou en liège.

Le gaz ne devrait provenir que de l'action de réactifs purs et la température devrait être aussi basse que possible.

Ordinairement, les purifications que nous avons indiquées et une bonne distillation suffisent.

Si l'on distille dans une grande cornue en verre de l'acide à 66°, et qu'on opère sur 50 kilogrammes, on n'a de bonne ébullition que cinq ou six heures après le début de l'opération.

Après douze heures un vingtième de l'acide a distillé ; on le perd
Vingt-quatre heures après (soit trente-six heures après le début) il ne rest
que un huitième ou un dixième de l'acide dans la cornue. Il y a évidemment d
grandes difficultés à distiller ainsi de l'acide sulfurique dans un appareil e
verre à cause des soubresauts de la liqueur. On ne conserve que ce qui a pass
entre la douzième et la trente-sixième heure.

**Extraction de certains éléments de l'acide sulfurique.** — 1° *Thallium* — On a trouvé dans certaines chambres à poussières, dans celles de l'usine d Aussig qui emploie la pyrite de Meggen, du sulfate de thallium accompagn d'oxyde de fer, de sulfate de fer, d'anhydride arsénieux combiné avec le éléments de l'anhydride sulfurique (composé cristallisé de M. Reich), de oxydes de plomb et de zinc, de traces d'antimoine et d'argent. Dans c mélange le thallium entre dans la proportion de 0,1 à 0,5 p. 100. Il parai que, dans un cas, Carstanjen en a trouvé 3,5 p. 100.

Cet élément pouvant être substitué aux métaux alcalins dans le cristal e possédant un poids atomique très élevé (204) il en résulte qu'il donne u moyen d'obtenir des cristaux très denses et extrêmement réfringents, au poin que l'on a pensé à l'employer dans la bijouterie. On pouvait voir à l'Exposition universelle de Paris en 1900, dans la section de la chimie rétrospective, u fort beau collier ainsi fabriqué.

Pour extraire le thallium des poussières, on les traite par une petite quantité d'acide sulfurique pour transformer le sulfate basique de thallium, qui est insoluble, en sulfate soluble. On reprend plusieurs fois par l'acide sulfurique, puis on précipite l'arsenic par l'hydrogène sulfuré et le thallium dans la solution par le chlorure de sodium ou par l'acide chlorhydrique.

Le chlorure de thallium est redissous par l'acide sulfurique et précipité de nouveau par l'acide chlorhydrique. On le traite ensuite à froid par des lames de zinc qui mettent en liberté le thallium qui est lavé à l'eau bouillie et comprimé dans des doubles de papier. On le fond sans dépasser 288°-290° afin d'éviter les pertes par volatilité, puis on le coule dans des moules en papier. On le fond dans un courant d'hydrogène, on le conserve dans l'eau bouillie (qui avec le temps dissout un peu d'oxyde de thallium) ou mieux dans une solution de sulfate de zinc (Schaffner).

Le thallium a été rencontré surtout dans les pyrites de Belgique, d'Alais, et de quelques variétés de pyrites espagnoles.

On sait que le thallium a été découvert par Crookes en 1861.

2° *Sélénium.* — C'est Berzélius qui a découvert cet élément en 1817 dans les boues des chambres de plomb de la fabrique de Gripsholm où l'on brûlait le soufre des pyrites de Fahlun ; on le trouve ordinairement dans les boues des chambres et dans les poussières des fours.

On peut le retirer de différentes manières.

Le procédé Otto est le suivant :

On dissout d'abord ce qu'on peut dans l'eau (qu'on peut jeter).

Le résidu est traité par l'eau régale. La solution acide est reprise par l'acide sulfurique qui chasse les acides volatils.

On ajoute de l'eau et on précipite le sélénium par le sulfite d'ammoniaque versé par petites portions.

Le premier précipité est un chlorure double de sélénium et de mercure, le second est le sélénium lui-même.

Le chlorure double traité par l'acide nitrique est évaporé à sec, neutralisé par la soude et fondu avec de l'azotate de soude. On reprend par l'acide chlorhydrique ; on fait bouillir et on précipite par le gaz sulfureux.

Le sélénium a pour densité 4,26 à 4,8 et fond vers 400° ; il bout environ à 700°. Sa couleur rouge sert à suivre la marche de la fabrication de l'acide sulfurique, car, lorsque l'acide sulfurique des chambres devient nitreux, le sélénium devient de l'acide sélénieux et l'acide n'est plus coloré en rouge.

**Utilisation des cendres de pyrite non cuivreuse.** — Les cendres des pyrites contiennent un peu de soufre (1,5 p. 100 au moins) et sont en poudre, deux conditions qui nuisent à leur traitement pour en extraire le fer quels que soient les procédés de désulfuration et d'agglomération employés.

On les transforme en sulfate de fer qui sert de désinfectant.

**Extraction du cuivre des cendres de pyrite cuivreuse.** — Il est rare qu'une fabrique d'acide sulfurique, même une soudière, traite elle-même ses résidus de pyrite cuivreuse.

Quelquefois même elle achète la pyrite cuivreuse pour le soufre qu'elle contient à charge de restituer ses cendres. Ainsi la « Tharsis sulphur and Copper extracting Company » ne vend aux fabriques que le soufre des pyrites qu'elle leur envoie :

Les pyrites cuivreuses renferment rarement plus de 4 p. 100 de *cuivre*.

On a trouvé dans les résidus de l'usine d'Oker 7,83 p. 100 de cuivre, mais en général les pyrites, et surtout celles employées en Angleterre, ne renferment que 3,8 p. 100 de cuivre et $0^{gr},0363$ d'argent par tonne.

Le traitement ne peut se faire par voie sèche à cause du peu de cuivre et de la présence du soufre.

On prend un procédé hydrométallurgique qui comprend :

1° Un grillage chlorurant de la cendre.

2° Une lixiviation de la cendre chlorurée.

3° Une cémentation ou précipitation du cuivre.

4° Une fusion du cuivre.

Les réactions qui se passent dans le grillage sont les suivantes : le sulfure de cuivre devient en partie du sulfate ; une certaine quantité de ce sel existait d'ailleurs dans les cendres.

Tout ce sulfate de cuivre préexistant ou formé donne :

$$CuSO^4 + 2\,NaCl = Na^2SO^4 + CuCl^2 ;$$

il se forme un peu de sous-chlorure $Cu^2Cl^2$ qui ne sera pas soluble dans l'eau et sera perdu (au moins dans la manipulation générale). Il faut atteindre la température de décomposition de sulfate de fer (qui existe dans les cendres ou s'y forme par le grillage du sulfure) pour n'avoir pas de sels de fer solubles par la lixiviation ; mais il ne faut pas atteindre la température plus élevée de

volatilisation des chlorures de cuivre ou celle de la décomposition du sulfate de cuivre.

Il faut atteindre le rouge sombre sans le dépasser.

Les réactions sont un peu plus complexes que ne l'indique la formule écrite plus haut.

En effet, le sulfate de fer se décompose en donnant de l'acide sulfurique qui avec le chlorure de sodium donne du gaz chlorhydrique, mais il engendre aussi de l'anhydride sulfurique et de l'oxygène qui produisent du chlore avec le chlorure de sodium.

L'acide chlorhydrique et le chlore réagissent sur les oxydes de *cuivre*, de *zinc* et d'*argent* et donnent des chlorures (les deux premiers solubles dans l'eau, le dernier dans les solutions salines d'où l'on pourra l'extraire).

Les gaz de la réaction sont condensés dans un appareil analogue à celui qui est employé dans la fabrication de l'acide chlorhydrique.

Ces gaz donnent après condensation une solution d'acide sulfurique et chlorhydrique, qui servira à la lixiviation.

On a imaginé pour le grillage différents fours dont les uns sont chauffés au gaz, les autres à la houille. On a aussi imaginé un four dont la sole est tournante, ce qui brasse mieux le mélange et permet de ne pas élever de trop la température.

A Oker on obtient 75 p. 100 du cuivre sous forme soluble dans l'eau, 20 p. 100 soluble dans l'acide chlorhydrique dilué et 5 p. 100 sur une forme insoluble.

Une cuite, d'après Wedding, se compose de 2 250 kilogrammes de minerai, plus 17 p. 100 de sel marin.

Un bon ouvrier l'achève en six heures.

La lixiviation se fait à chaud dans des caisses en bois de $3^m,40$ de côté et de $1^m,20$ à $1^m,60$ de haut en sapin de 75 millimètres d'épaisseur. Les joints sont garnis au minium, à l'étoupe et au goudron. On consolide avec des tirants en bois ou en fer.

On les place sur un sol asphalté incliné pour recueillir le liquide des fuites.

On lave en épuisant par l'eau chaude trois fois, ce qui enlève tout le cuivre soluble dans l'eau et 95 p. 100 de l'argent contenu.

Après on lave six fois aux acides du condensateur (quelquefois on ajoute de l'acide chlorhydrique qu'on doit alors acheter).

La masse insoluble après ces neuf lavages est livrée comme minerai de fer qui est estimé. C'est le « *purple ore* » ou « *bleue billy* » des anglais.

Les premiers lavages se font avec les dernières eaux de lavages d'une opération précédente.

La cémentation consiste à précipiter le cuivre soit par des gros morceaux de fer afin que les petits morceaux de fer ne se mêlent pas au cuivre précipité, soit avec de la mousse de fer préparée en réduisant l'oxyde de fer par le charbon à une température assez basse pour ne pas avoir de carbures de fer.

Le cuivre précipité est filtré à travers un filtre-presse.

On peut faire l'opération dans des bassins ou dans des tonneaux roulants. Il est nécessaire de chauffer.

*Pratiquement* il faut une partie de fer dissous pour une partie de cuivre précipitée.

Le cuivre précipité des solutions aqueuses est assez pur pour être fondu, celui des solutions acides doit être traité d'abord à la *fonte pour matte*, ce qui veut dire qu'on traite le minerai par des marcs de soude et des scories siliceuses à la température de fusion.

Les scories gardent tout le fer; le cuivre passe dans la matte ou sulfure de cuivre qu'un grillage ramène à l'état d'oxyde.

Le cuivre extrait ainsi des résidus de pyrite est fort estimé pour sa pureté et sa ductilité. Les liquides peuvent par concentration donner du sulfate de soude et de l'ocre, mais la manipulation est assez coûteuse à cause de la concentration de liquides acides qui attaquent les fours.

**Extraction de l'argent.** — On ne peut penser à retirer l'argent que des premiers liquides d'épuisement qui contiennent 95 p. 100 de l'argent total.

On y précipite l'argent à l'état d'iodure insoluble dans les solutions salines. On y titre d'abord l'argent pour ne mettre que la quantité nécessaire du réactif qui est formé d'une solution d'iodure de zinc et de potassium titrée de manière que son volume égale un dixième du volume à traiter. Il faut un petit excès d'iode, car il se précipite aussi de l'iodure de plomb. L'iodure d'argent se précipite avec l'iodure de plomb; on ne peut les séparer par précipitation fractionnée.

Le précipité renferme aussi du sulfate de plomb qui se sépare par refroidissement.

Le mélange boueux est décomposé par des feuilles en zinc. On régénère ainsi la solution d'iodure de zinc. Par tonne de minerai (cendres de pyrite) on gagne 2 fr. 10 tous frais payés à retirer l'argent. On obtient un précipité qu'on lave et qu'on vend aux fondeurs d'argent ; il contient 6 p. 100 d'argent.

**Concentration.** — On peut concentrer l'acide venant du Glover :

1° A feu nu, la flamme lèche l'acide;

2° Dans des bassines chauffées par-dessous par des foyers spéciaux;

3° Dans des bassines chauffées par la chaleur des fours à pyrites;

4° Dans des bassines chauffées à la vapeur;

5° Dans des bassines traversées par un fil de platine échauffé par un courant électrique;

6° Par un courant d'air chaud;

7° Par congélation; on pêche les cristaux d'acide monohydraté (Lunge).

L'acide non concentré à 50°-55° est employé dans l'industrie des superphosphates.

L'acide que l'on concentre monte à la température de 147° et arrive à 200° lorsqu'il marque 60°.

A 62° il marque 215°, puis sa température s'élève à 338° et reste stationnaire.

Un des appareils de concentration les plus employés se compose de bassins en plomb communiquant par des siphons. Leur profondeur varie de 40 centimètres pour le premier à 30 centimètres pour le dernier.

Enfin, l'acide passe dans un alambic en platine d'où l'on soutire l'acide concentré (et refroidi ensuite) à l'aide d'un siphon (fig. 130).

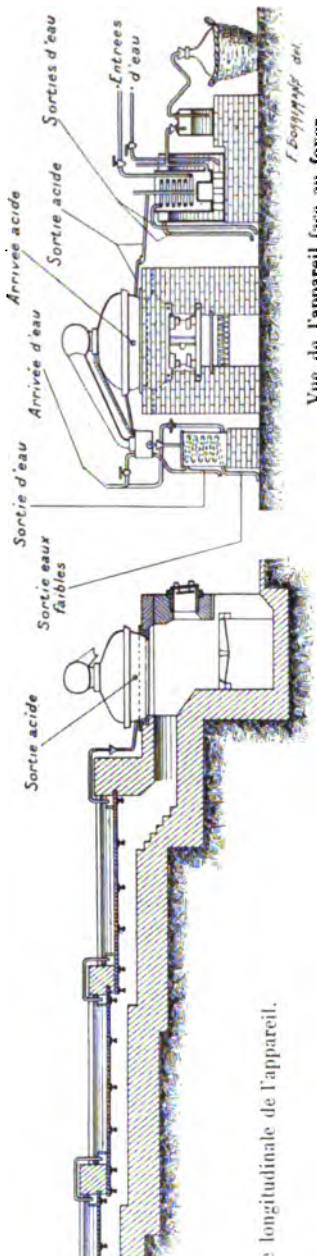



Fig. 130. — Appareil de concentration de l'acide sulfurique.

L'eau et les vapeurs acides se dégagent sont condensées dans un serpentin en pl tine.

La concentration ainsi pratiquée ét celle en usage dans toutes les usines il y environ vingt-cinq ans. Depuis, on a f des essais en vue de supprimer le plati ou de le protéger.

En Angleterre, où l'ancienne concentr tion dans des appareils en verre avait é remplacée par une opération effectu dans le platine sous l'influence de Wolla ton, on revint vers 1880 aux vases verre parce que l'économie du non-empl du platine était plus grande que l'augme tation des frais du combustible qui doit êt dépensé en plus lorsque la concentrati est faite dans le verre. Mais, sur le con nent, le combustible est plus cher et platine est resté en honneur. Quelquefoi on a pu le remplacer par la fonte. Mais c usage n'a pu prévaloir que dans les cas da lesquels la présence de sels de fer n'a p d'inconvénients.

Comme le prix du platine s'est fort ment accru puisqu'il est passé de 750 fran par kilogramme de métal ouvré en 1869 1600 francs en 1892, et que son prix encore considérablement augmenté depui on s'est d'abord préoccupé de le protég contre l'usure. C'est ce qu'ont fait d'u part Scheurer-Kestner dans son appare platine-fonte et Heraeus de Hanau en dou blant d'une feuille d'or ses alambics e platine, réduisant ainsi de neuf dixièm l'usure de l'appareil.

Scheurer-Kestner a fait des expérience précises sur l'usure du platine suivant l degré de concentration (*C. R.*, 1875 et *B Soc. ch.*, 1892). Il a montré qu'un acid débarrassé des produits nitreux dissou environ 1 gramme de platine par 1000 ki logrammes d'acide sulfurique concentré 94 p. 100. Il en dissout 6 à 7 grammes s' est à 98 p. 100 et 9 grammes s'il est 99,5 p. 100. Aussi, ce savant a-t-il prescri de concentrer l'acide dans le platine jusqu'

ce qu'il soit à 95 p. 100, puis ensuite dans la fonte qui au contraire est moins attaquée lorsque l'acide est déjà très concentré.

Le platine iridié résiste mieux que le platine ordinaire. Scheurer-Kestner l'avait dit en 1875 et Hasenclaver l'observa aussi depuis, mais Heraeus fit voir que l'acide qui dissout 1 kilogramme de platine ne dissout que 144 grammes d'or. Comme le platine coûtait 2 250 le kilogramme et l'or 3 500 francs au moment des travaux d'Heraeus, l'avantage était évident, la dépense étant réduite à ses vingt-deux centièmes en métal précieux (W. C. Heraeus, *Chem. Zeit.*, 1892, p. 11).

On coule l'or fondu sur des barres de platine et on lamine le tout; l'or adhère fort bien au platine.

Lüty (*Zeit. f. angew. Chem.*, juillet 1892, p. 385) a publié une étude complète sur la concentration dans le verre au moyen de cornues chauffées par des bains de sable. Elles sont fabriquées par la maison Thomas Webb et fils, à Manchester, et coûtent environ 44 francs la pièce. La panse a $0^m,98$ de haut sur $0^m,58$ de diamètre. Les ajutages sont en plomb.

La vidange des cornues est faite au moyen d'un siphon de plomb allié à 2-3 p. 100 d'antimoine.

Les cornues sont corrodées et après dix à douze mois elles tombent en poussière tout à coup si on continue à s'en servir.

La dépense en charbon est très élevée, elle est de 0 fr. 674 pour obtenir 100 kilogrammes d'acide à 60°, environ cinq fois plus grande que celle qui serait nécessaire avec les appareils en platine.

Chez Chance frère, à Oldenburg près Birmingham, on chauffe au gaz; il y a économie sur l'emploi du charbon pratiqué à Mulheim.

Ch. Négrier a breveté en 1890 un procédé de concentration dans la porcelaine bien décrit par A. Kretzschmar (*Chem. Zeit.*, 1892, p. 418). On peut ainsi concentrer de l'acide sulfurique nitreux ou même d'autres acides, tels que l'acide phosphorique par exemple.

L. Kessler de la maison Faure et Kessler, de Clermont-Ferrand, a construit un appareil en 1890 qui se rapproche du précédent, sur lequel il constitue cependant un progrès à cause de l'emploi de l'air chaud pour entraîner les produits volatils.

Herbert N. Morris (*Journ. of Soc. of ch. Ind.*, 1898, 435) a étudié le moyen d'éviter ou de condenser les fumées blanches qui se dégagent lorsque l'on concentre l'acide sulfurique.

Il a remarqué que l'on évitait leur formation en empêchant tout contact entre les vapeurs et l'air atmosphérique et les gaz du foyer. Il a conseillé de les diriger dans de grandes chambres où elles se condensent.

Lorsque l'évaporation a lieu à l'air libre, leur formation est inévitable, mais il est bon alors de les diriger à travers une tour dans laquelle on injecte de la vapeur d'eau. On empêche ainsi ces fumées acides de nuire au milieu où elles sont produites. Au point de vue pratique et économique, les indications de Herbert N. Morris ne résolvent pas définitivement la question de l'avis même de leur auteur, même en prenant comme chambre de condensation l'une des chambres de plomb servant à faire de l'acide sulfurique.

Revenant sur la question de la concentration de l'acide dans des appareils

en fer, E. Hartmann (*Chem. Zeit.*, 1899, 147) a montré que la concentratio d'une tonne d'acide à 60° Baumé entraîne l'usure d'une quantité de fonte valan 2 marks, même en ne comptant pas la valeur de l'appareil employé. Les chau dières en fonte durent quatre mois, neuf mois et un an, selon qu'elles contienner de l'acide de plus en plus concentré. L'élévation du prix du platine doit don faire prendre ces résultats en considération.

De plus, Hartmann a montré que l'acide à 66° ainsi obtenu ne renfermait e dissolution que 0,015 p. 100 seulement de $Fe^2O^3$ ; un autre échantillon n'e donnait que 0,010 p. 100 parce que les combinaisons de fer produites pa l'attaque de la chaudière par l'acide se déposent dans l'acide à 66° Baumé.

**Procédés divers proposés pour fabriquer l'acide sulfurique.** — Les nom breux procédés qne l'on a cherché à mettre en œuvre se rattachent à quatr types :

1° Ce sont les procédés qui ont pour but de supprimer les chambres d plomb.

Persoz faisait barboter du gaz sulfureux dans de l'acide nitrique ; Kuhlman brûlait de l'hydrogène sulfuré produit par les marcs de soude et faisait passe le mélange gazeux formé de gaz sulfureux et sulfurique également à travers d l'acide azotique. On a voulu aussi remplacer les chambres par un systèm mixte de chambres et de tours et même de tours sans chambres. Ce sont le essais de Thyss, Engelcke et Krause, Dr Blath Bettenhausen, Stolberg, etc (voir le rapport de L. Pierron sur l'industrie de l'acide sulfurique à la séanc du 25 juillet 1900, au congrès international de chimie appliquée).

Le seul procédé vraiment intéressant qui permet de supprimer les chambre de plomb est le procédé de contact que nous examinerons à propos de la fabri cation de l'acide contenant de l'anhydride.

2° On a voulu remplacer l'acide nitrique par un autre oxydant. C'est l'ancie brevet de Hachner du 28 mars 1854 dans lequel l'agent d'oxydation de l'acid sulfureux était le chlore. Macfarlane a depuis repris la même idée. On a mêm proposé l'oxydation électrolytique. Il ne semble pas que cette voie ait déj donné des résultats.

3° On a voulu extraire l'acide sulfurique des sulfates naturels. Tilghman a fait passer de la vapeur d'eau sur du sulfate de chaux ; il a obtenu un mé lange de gaz sulfureux et sulfurique et d'oxygène et un résidu de chaux vive

Cary-Mantrand, en décomposant au rouge le même sulfate de chaux pa le gaz chlorhydrique, a recueilli les mêmes gaz que Tilghmann, mais le résid était du chlorure de calcium.

La décomposition des sulfates et bisulfates par la chaleur seule ou ave addition d'oxydes divers a été également essayée.

4° Certains autres procédés ont encore été proposés qui ne rentrent pas dan les catégories précédentes. Je ne citerai que celui de Keller. On fait passer d l'hydrogène sulfuré dans de l'eau tenant en suspension du sulfate de plomb

Il se forme du sulfure qui se précipite. L'acide sulfurique formé est en disso lution. On décante et on concentre.

Le sulfure de plomb est grillé, ce qui régénère le sulfate, et on recom mence indéfiniment le cycle des opérations précédentes. Le procédé est ingénieux ; il ne semble pas s'être développé.

## FABRICATION DE L'ANHYDRIDE SULFURIQUE ET D'ACIDES SULFURIQUES RENFERMANT DE L'ANHYDRIDE

Pendant bien longtemps la fabrication de l'acide sulfurique dit acide fumant a été concentrée dans les mains de la maison Jean-David Starck qui l'obtenait par la calcination du sulfate de fer préalablement peroxydé. En effet, le sulfate ferreux donnerait, en plus de l'anhydride sulfurique, du gaz sulfureux d'où résulterait une perte de soufre. On a :

$$2\,SO^4Fe = Fe^2O^3 + SO^3 + SO^2$$

tandis qu'avec du sulfate ferrique, on a :

$$(SO^4)^3Fe^2 = Fe^2O^3 + 3SO^3.$$

Le sulfate de fer employé provient d'un schiste pyriteux qu'on laisse s'oxyder à l'air.

La végétation est dévastée à plusieurs kilomètres autour de l'usine Starck à cause des vapeurs acides qui s'en échappent.

On obtient par ce procédé, et aussi par la calcination du bisulfate de soude, de l'anhydride sulfurique mêlé d'acide à cause de la vapeur d'eau condensée en même temps que celle de l'anhydride.

Ce mélange fume à l'air, d'où lui vient son nom. Si on le refroidit, on voit se former des cristaux fusibles à 35° qui sont formés d'acide pyrosulfurique $S^2O^7H^2$ qui représente l'union d'une molécule d'anhydride $SO^3$ avec une molécule d'acide $SO^4H^2$. C'est cet acide pyrosulfurique qu'on appelle aussi *acide de Nordhausen* ou *huile de vitriol solide*.

Le colcothar restant dans les cornues n'est pas perdu. On le livre au commerce où il sert à fabriquer 19 nuances et 41 variétés de matières colorantes. On obtient ces nuances diverses par des traitements dans lesquels la chaleur et le chlorure de sodium jouent un rôle important.

Ainsi la nuance jaune est obtenue par la calcination de l'oxyde durant une heure avec addition de 2 p. 100 de chlorure de sodium. La nuance brune résulte d'une addition de 4 p. 100 de chlorure de sodium et d'un refroidissement lent ; la teinte violette se produit par une calcination prolongée pendant six heures avec chauffage progressif et refroidissement brusque, etc.

Actuellement l'acide de Nordhausen a perdu beaucoup de son intérêt depuis que l'anhydride est produit économiquement par le procédé dit de contact que je vais exposer.

**Procédé de contact.** — Cette méthode résulte de la propriété que le gaz sulfureux et l'oxygène secs possèdent de se combiner en présence d'un corps poreux et sous l'action d'une élévation suffisante de la température (300° environ).

J'emprunte à la très intéressante conférence faite par M. le professeur Haller devant la Société industrielle de Mulhouse les descriptions, considérations et figures qui sont relatives au procédé de contact.

Historique. — En 1831, Pérégrine Philips, fabricant de vinaigre à Bristol, a pris un brevet pour fabriquer l'acide sulfurique par l'intermédiaire de la mousse de platine.

Il faisait passer le gaz sulfurique produit par du soufre ou des pyrites avec de l'air dans des tubes de platine ou de porcelaine contenant du fil ou de la mousse de platine à une température convenable.

L'anhydride sulfurique produit passait dans des chambres cylindriques doublées de plomb et remplies de fragments de quartz sur lesquels tombait de l'eau ou de l'acide hydraté qui dissolvait l'anhydride. Le produit résultant condensé en bas de la chambre était remonté en haut, d'où il retombait en s'enrichissant davantage en anhydride qui affluait continuellement dans la chambre haute de 10 mètres sur $2^m,66$ de large.

En 1832, Dœbereiner a montré que 2 volumes de gaz sulfureux mêlés de 1 volume d'oxygène passant sur de la *mousse de platine humide* donnaient de l'acide sulfurique.

En 1833, Kuhlmann (de Lille) a entrepris dans son usine de Loos la même fabrication et ne l'a abandonnée qu'en observant que la mousse perd ses propriétés catalytiques au bout de quelque temps.

Woehler et Mahla ont remplacé le platine par les oxydes de cuivre, de fer, de chrome; on a essayé le verre pilé (Magnus, 1832), et le quartz broyé (Plattner). Les quatre derniers donnaient d'assez bons résultats, Winckler se servit d'amiante platinée, Messel et Squire de la ponce platinée sur laquelle passaient les gaz obtenus par la décomposition au rouge de l'acide monohydraté avec fixation de l'eau par desséchage.

La Société Badoise reprit la question et la rendit pratique. Majert et C^ie^ à Schlebusch, Zimmer à Mannheim et Scheurer à Thann ont fabriqué de l'anhydride à 98 p. 100 qui était vendu 3 fr. 10 le kilogramme.

Nous examinerons successivement les diverses parties de l'opération :

1° *Traitement préliminaire du mélange des gaz.* — On connait les impuretés que les pyrites peuvent introduire dans le gaz sulfureux, soit par leur volatilité, soit par entraînement des poussières.

L'arsenic, le phosphore, le mercure, sont surtout nuisibles pour l'appareil catalytique (attaque, encrassement).

On purifie le gaz en lançant un jet d'air ou de gaz déjà purifié et un jet de vapeur d'eau dans les gaz chauds au moment de leur sortie des fosses à pyrite.

Il en résulte *une dilution* qui empêche l'acide sulfurique entraîné d'attaquer l'appareil réfrigérant en plomb ou en fer. Les poussières solides deviennent des boues et se déposent, et ne s'incrustent pas. L'hydrogène arsénié et phosphoré ne peuvent se produire dans ces conditions.

On regarde si les gaz sont limpides à travers une colonne de plusieurs mètres de long, et on constate qu'ils sont purs en analysant, par l'appareil de Marsh, une dérivation des gaz ayant barboté vingt-quatre heures dans l'eau distillée.

On *refroidit* ensuite les gaz par leur passage dans un tuyau de fer ou de briques, puis dans un système de tuyaux de plomb. Ils ont alors 100° au plus.

On *les lave* par des laveurs ou des tours d'arrosage où circule de l'eau pure ou acidulée par de l'acide sulfurique ou du bisulfite de soude; puis, on les sèche dans un appareil à acide sulfurique *avec le plus grand soin*.

On aspire les gaz pour les faire mieux circuler dans les laveurs.

On doit éviter les substances qui pourraient donner naissance à de l'hydrogène phosphoré ou à de l'hydrogène arsénié.

2° *Réglage des conditions de température pendant la combinaison.* — Pour que la réaction $SO^2 + O = SO^3 + 32^{cal},2$ se fasse, il faut que la température soit assez élevée; mais si on l'élève, la combinaison dégageant de la chaleur, on atteint le rouge, même le rouge blanc, et alors on a la réaction inverse :

$$SO^3 = SO^2 + O;$$

donc on a un mauvais rendement.

La capacité de la substance de contact est diminuée et les appareils en fer oxydés. Le maximum d'inconvénient existe lorsque les gaz quittent l'appareil au point le plus chaud.

On refroidit soit par des bains de métaux en fusion, soit en envoyant les gaz froids qui devront réagir à l'extérieur de l'appareil, puis on les fait passer dans un appareil qui les porte à la température voulue; ensuite, ils passent sur la substance de contact ainsi refroidie extérieurement.

L'amiante platinée est faite par de l'amiante mouillée par une solution de chlorure de platine alcalinisée par du carbonate et du formiate de soude, soumis à l'action de la chaleur; après réduction, on lave soigneusement et on sèche.

3° *Appareils.* — On peut provoquer une réfrigération ou un chauffage par un gaz extérieur dans l'espace annulaire (fig. 1 et fig. 1 [A]), le gaz arrive en *n*, s'échauffe s'il le faut en *h* et *h'* ou seulement l'un des deux. Si on ne fait pas marcher le chauffage en *h* ni *h'*, le gaz extérieur refroidit *b* (masse de contact échauffée par la réaction) et échauffe *a* (espace dans lequel les gaz réagissants arrivent pour prendre la température convenable) (fig. 131, 132, 133. 134, 135, 136).

Fig. 1. Fig. 1A

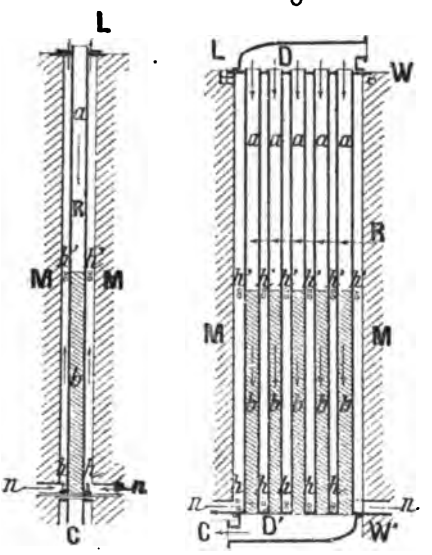



Fig. 131. — Schéma des appareils pour fabriquer l'acide sulfurique par le procédé de contact.

On peut enfermer le conduit contenant la masse réagissante dans un manchon S contenu lui-même dans l'espace annulaire *h*, pouvant servir de source de chaleur ou de froid (fig. 2).

Les gaz réagissants traversent alors le manchon S, le refroidissent en s'échauffant eux-mêmes.

En G et en H, sont des appareils servant au chauffage ou à la réfrigératio

Fig. 2.

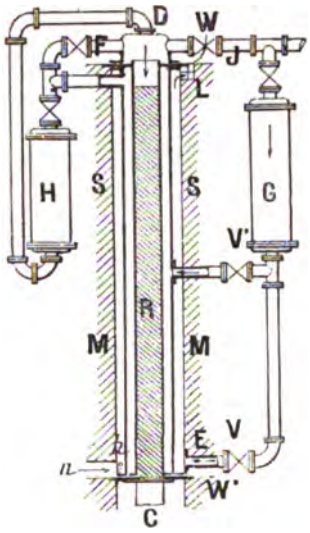



Fig. 2A

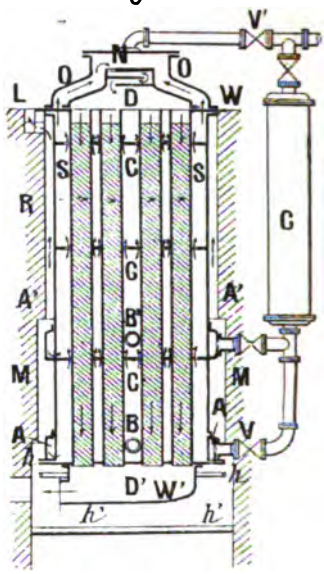



Fig. 132. — Schéma des appareils pour fabriquer l'acide sulfurique par le procédé de contact.

des gaz, à leur sortie (H) du manchon S ou avant leur entrée dans S (G). Dan

Fig. 2B

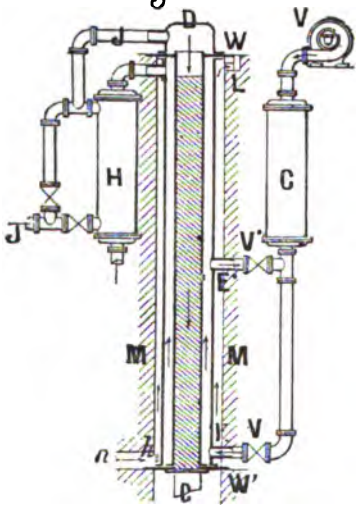



Fig. 2C

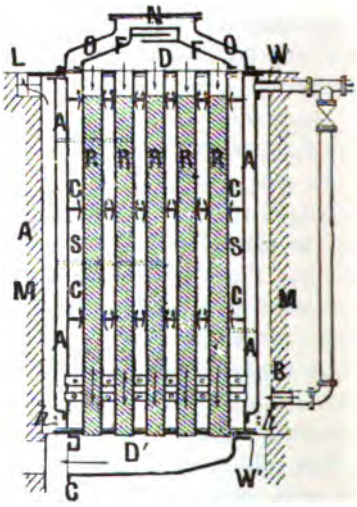



Fig. 133. — Schéma des appareils pour fabriquer l'acide sulfurique par le procédé de contact.

la figure 2A, nous notons les cloisons C dans S forçant les gaz à lécher la paro de R, et le mélangeur N avant l'entrée des gaz dans D d'où ils passent dans le

appareils R (fig. 2[c]). Dans la figure 2[c], les conduits A, d'arrivée du gaz

Fig. 3.

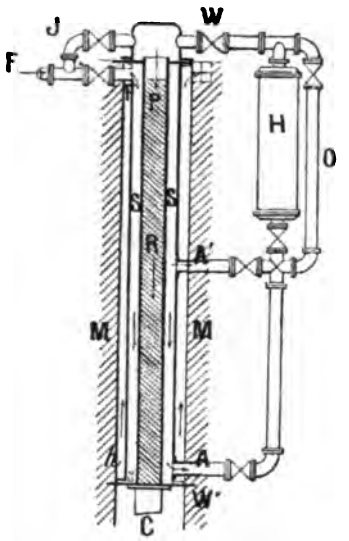



Fig. 3[A].

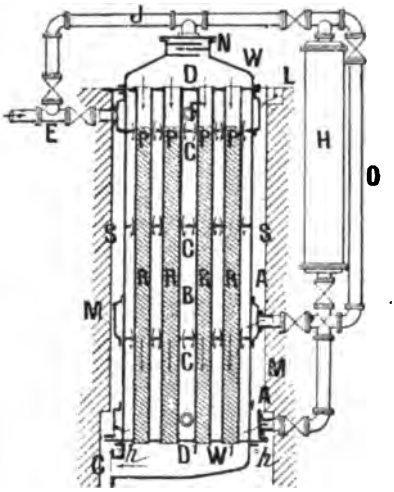



**Fig. 134. — Schéma des appareils pour fabriquer l'acide sulfurique par le procédé de contact.**

Fig. 3[B].

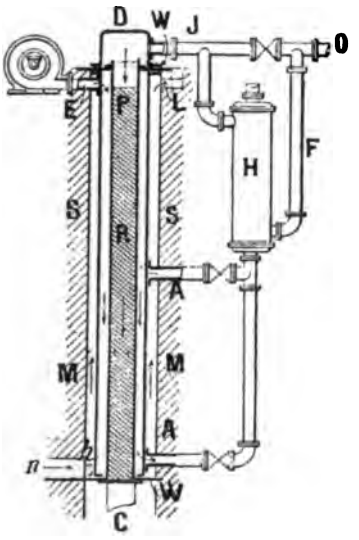



Fig. 4.

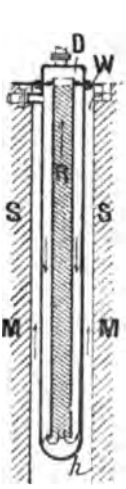



Fig. 4[A].

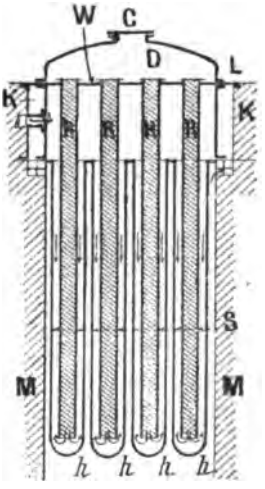



**Fig. 135. — Schéma des appareils pour fabriquer l'acide sulfurique par le procédé de contact.**

dans S, ici, sont démesurément agrandis pour former eux-mêmes un manchon annulaire autour de S.

Dans la figure $2^B$ les gaz concentrés sont envoyés directement par J en D
Les gaz refroidissants sont envoyés par un ventilateur et suivent le chemi
ordinaire. En sortant, ils donnent leur chaleur à un appareil H qui échauffe le
gaz réagissants avant qu'ils arrivent en D. Il y a des robinets permettant l
passage de ces gaz et des gaz réagissants dans H, sans qu'ils se mélangent

Les figures 3, $3^A$ et $3^B$, montrent une marche inverse des gaz dans l'espac
S afin que les gaz froids arrivent à l'endroit P de R qui est le plus chaud.

H est alors en réfrigérant. Les gaz réagissants passent par O vers D en tra
versant (ou pas) H.

Les figures 4 et $4^A$ montrent un autre mode d'introduction des gaz dans R

Fig. 5

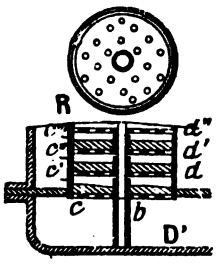



Fig. 5A

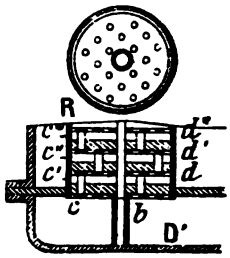



Fig. 136. — Schéma des appareils pour fabriquer l'acide sulfurique par le procédé de contact.

*Exemple concret de la manière d'opérer.* — Nous supposerons que l
mélange gazeux contienne 12 p. 100 de gaz sulfureux et 12 p. 100 d'oxygèn
en volume.

On chauffe d'abord l'appareil par l'espace annulaire *h* (fig. $2^A$) jusqu'
avoir $t° = +300°$ dans le couvercle D ; puis on fait passer les gaz par
dans S.

On arrive à obtenir le maximum de rendement (vérifié par les analyses)
l'aide des soupapes V, V'', et du chauffeur G, le tout réglant la pression et l
température.

On fait, dans notre cas, entrer les deux tiers du mélange par A dans S, pui
dans D, et un tiers directement dans D.

On obtient alors 280° dans D et 234° dans D' (à la sortie de R).

On a ainsi 96 à 98 p. 100 de la possibilité théorique, soit 40 à 50 kilogramme
de $SO^3$ en vingt-quatre heures.

En prolongeant le contact, on arrive à 99 p. 100 de rendement théoriqu
(mais aussi on va moins vite).

Il se produit une *forte pression dans la masse de contact* qui exige l'em
ploi de pompes sans forcer les gaz à passer. L'excès de pression favorise bie
la combinaison, mais augmente les dépenses.

La société Badoise arrive à ne pas dépasser une atmosphère à l'aide d
disques percés de trous sur lesquels se trouve l'amiante platinée (fig.
et fig. $5^A$).

Les autres brevets et les autres substances de contact ($Fe^2O^3$) venant d
grillage des pyrites, n'ont pas donné de bons résultats.

En résumé, le procédé comprend les opérations suivantes :

1° Préparation de la masse de contact, amiante platinée;

2° Purification des gaz réagissants;

3° Réglage et maintien de la température entre les conditions de

$$SO^2 + O = SO^3 \text{ et celles de } SO^3 = SO^2 + O.$$

**Évolution des diverses fabrications de l'acide sulfurique.** — 1° L'*acide de Nordhausen* produit par distillation tend à disparaître.

En 1792 cet acide coûtait 50 florins les 50 kilos.
En 1873 — 10 —
En 1832 on en produisait 1 700 quintaux (de 50 kilogr.).
En 1846 — 50 000 —
En 1873 — 66 000 —
En 1838, M. *Starck* seul livrait 19 260 quintaux d'acide fumant et 5 000 quintaux de caput mortuum.
En 1872, le même donnait 34 410 quintaux d'acide fumant et 19 732 quintaux de caput.

En 1873, il y avait encore 120 fourneaux en marche pour cet acide qui succomba sous la concurrence de l'anhydride de contact introduit par C. Winckler en Saxe. Aussi, en 1893, il n'y avait plus que 15 à 16 fourneaux.

2° Anciennement, on préparait l'acide par la combustion du soufre en présence de vapeur d'eau sans salpêtre ; il coûtait :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Avant 1740..... | 112 fr. 00 | le kilogramme. | |
| En 1740..... | 5 fr. 75 | — | (on se servait du salpêtre). |
| En 1797..... | 0 fr. 80 | — | |
| En 1799..... | 0 fr. 54 | — | |
| En 1900..... | 0 fr. 04 | — | et moins. |

3° Le procédé de la Badoise est plus économique que le procédé des chambres de plomb pour l'acide plus concentré que 50° Baumé ; or l'acide à 50° peut être employé pour fabriquer les superphosphates.

L'acide des chambres de plomb peut donc lutter pour les acides peu concentrés.

L'acide de contact est plus pur, surtout d'arsenic, et l'installation coûte les deux tiers de celle des chambres de plomb.

L'acide de contact étendu est bon pour les accumulateurs à cause de l'absence des produits nitreux; il est employé avec avantage à la sulfonation des produits organiques et à l'oxydation de la naphtaline pour l'indigo artificiel.

On ne peut donc pas prévoir quel sera l'avenir du procédé des chambres de plomb, menacé par celui de l'acide de contact.

**Usages de l'acide sulfurique.** — Il peut paraître puéril d'énumérer les usages de l'acide sulfurique. Il n'y a pas de laboratoire où l'on étudie, analyse, fabrique des produits chimiques dans lequel cet acide ne soit parmi les produits les plus employés.

Lorsqu'il contient de l'anhydride, il sert spécialement à dissoudre l'indigo.

On l'emploie en chimie organique, dans les sulfonations et même les oxydations.

Pour ne citer que les principales applications, nous dirons que l'acide or naire sert à la préparation du sulfate de soude et du gaz chlorhydrique, à ce des superphosphates de chaux qui constitue une industrie très prospère France, à la métallurgie, à l'industrie de l'alcool, au tannage, à l'épuration d huiles, aux explosifs, etc.

**Préparation des persulfates.** — L'acide persulfurique découvert par B thelot donne des sels pouvant agir comme oxydants. Celui d'ammoniaque préparé à Vallorbe depuis plusieurs années.

Il faut 50 000 ampères par mètre carré, en évitant que le liquide de l'anc soit à une température supérieure à 20°.

L'anode est en platine ; la cathode est en plomb. Le liquide de la cellule po tive est du sulfate d'ammoniaque en solution saturée ; celui de la cellule nég tive est de l'acide sulfurique à 50 p. 100. Cet acide se sature peu à peu à cau de l'ion ammonium qui chemine vers lui et le transforme à la fin en sulfa d'ammoniaque. Le liquide de l'anode se charge, au contraire, d'acide sul rique. On doit remédier à ce changement continuel des conditions initiales. obtient 66 p. 100 du rendement théorique avec le sel d'ammoniaque.

# LES PHOSPHATES

## INDUSTRIE DES PHOSPHATES ET DES SUPERPHOSPHATES

L'industrie des phosphates a pris un développement considérable depuis quelques années parce que leur prix a baissé pour les raisons qui sont les suivantes :

1° La découverte des riches gisements de la Somme, d'ailleurs à peu près épuisés actuellement ;

2° L'exploitation des grands dépôts de la Floride qui a commencé dès 1891 ;

3° L'arrivée des phosphates de Tunisie qui date de 1895 ;

4° La production des scories Thomas, qui a favorisé l'exploitation de minerais riches en phosphore considérés avant comme mauvais ;

5° Enfin, la diffusion des principes sur l'influence des engrais chimiques dans l'agriculture.

On trouvera sur l'exploitation des phosphates naturels tous les renseignements dans « *la Géologie appliquée* » de Fuchs et de Launay.

Je diviserai cet exposé en deux parties d'inégale importance.

La première aura trait aux phosphates naturels : ce sera la plus courte. La deuxième sera relative aux phosphates industriels et surtout aux superphosphates.

### Phosphates naturels en France.

En France, la baisse de prix a été constante et extrême de 1886 à 1895 où elle a atteint le minimum le plus bas possible probablement.

Ce prix moyen pour une tonne sur place en 1886-1889 était de 22 fr. 23 dans l'Ardèche. Dans le Nord, il était de 40 francs également pendant ces dernières années. En moyenne, dans un département quelconque, il était de 38 francs à cette époque.

La production la plus considérable en France était fournie en 1889 par les départements de la Somme (200 000 tonnes) et du Pas-de-Calais (179 000 tonnes).

Le phosphate de chaux se trouve dans deux genres de formations bien distinctes : 1° dans la marne ; 2° dans le calcaire.

1° *Phosphate marneux en nodules.* — Il se trouve dans les marnes feuilletées souvent très riches en gypse qui alternent avec les bancs de calcaire. On y trouve beaucoup de *dents* et débris de sauriens et de poissons. Ces marnes sont onctueuses au toucher et contiennent parfois *7 à 8 p. 100* d'une *matière organique* qui n'est pas soluble dans le benzène ni dans le sulfure de carbone. Elles renferment aussi des nodules de Célestine ($SO^4Sr$) et des sels alcalins.

Les phosphates marneux sont les gisements les moins intéressants Tunisie où ils ne sont exploités qu'au Djebel-Dekma près de Soukahras, sa peu d'exceptions (à Sidi-Ayet).

2° *Phosphates calcaires.* — Ces phosphates alternent avec les phosphate nodules à Tebessa. Les phosphates calcaires se présentent sous la forme d'u roche friable, grenue, gris jaunâtre clair ou brun verdâtre. La meilleu qualité s'écrase entre les doigts et ne dépasse pas 2 comme densité.

On y trouve souvent du quartz hyalin et l'analyse y décèle la silice hydrat non combinée. Ils contiennent des débris organiques et l'épaisseur des gis ments varie de quelques centimètres jusqu'à 3 mètres et plus, et s'étend s plus de 50 à 60 kilomètres (chaîne occidentale de Gafsa, entre Gafsa Tamerza, sud de la Tunisie).

## Phosphates naturels à l'Étranger.

L'Allemagne, l'Angleterre et le Canada, qui ont contribué longtemps à a menter une partie importante de la consommation, sont en complète décaden à cause du bas prix de vente, non pas à cause de l'épuisement des gis ments.

Ainsi l'Allemagne, qui produisait 53807 tonnes en 1884, n'en a produit q 15134 tonnes en 1892, tandis que, rien que pour le port de Bône (Algérie), l'e portation par navire, qui était de 4465 tonnes en 1893, passait en 1894 29008 tonnes !

La *Russie*, très riche en phosphates, n'en exporte pas et n'en consomm que peu pour elle-même.

L'Angleterre, qui produisait 50362 tonnes en 1882, ne produisait plus q 3353 tonnes en 1893.

La Belgique fournit surtout la craie phosphatée qui devra être traitée po être transformée en superphosphate. La production est florissante : 3910 tonn en 1877 et 290000 tonnes en 1893.

L'Amérique du Nord a trois centres d'exploitation : le Canada, la Caroli du Sud, la Floride (et aussi le Tennessee).

La Floride a écrasé les deux précédents à cause de ses gisements très impo tants découverts vers 1880 et exploités vers 1890.

De plus, le grand cyclone du 27 août 1893, qui a dévasté les côtes de la Car line du Sud, a détruit le matériel de dragues et de séchoirs des exploitants phosphates.

Au Canada, la production était de 28457 tonnes en 1890. Elle tombait 7890 tonnes en 1893 et décroissait depuis.

Le minerai du Canada est formé d'apatite cristallisée en poches et en filon

Celui de la Caroline du Sud est formé de phosphate de chaux amorphe nodules.

La production, quoique décroissante, était encore très forte il y a douze an 586758 tonnes en 1890 et 556883 en 1893. Ils contiennent 60 p. 100 de pho phate de chaux (somme de l'anhydride phosphorique et de l'oxyde de calcium Le phosphate de la Floride a été découvert par C. A. Simmons de Hawtho et signalé par M. David Day en 1887 comme bon à exploiter.

Les gisements sont (sauf celui de Blackcreek) situés sur la côte ouest. Ils présentent quatre états différents :

Le phosphate en roche (Hard rock) ;
Le phosphate tendre (Soft phosphate) ;
Le nodule en couches (Land pebble) ;
Le nodule de rivière (River pebble).

Le *Hard rock* est situé sur 230 kilomètres de long et sous une épaisseur de 3 mètres et jusqu'à 20 mètres (la bande est étroite et elle se trouve à 40 et à 80 kilomètres de la mer). Les blocs varient de 50 millimètres de diamètre jusqu'à plus de un mètre ; certains ont un volume de 3 mètres cubes ; la composition est de 77 à 82 p. 100 de phosphate.

Le *Soft phosphate* contient pas mal de sable qu'on sépare par le cassage. Il est coloré bleu, vert, orangé ; il renferme 64,4 p. 100 de phosphate de chaux.

Le *Land pebble* est en rognons blancs, de la grosseur d'une noix. Ils contiennent 65 à 70 p. 100 de phosphate tribasique. Il se charge bien dans les navires et ne fatigue pas les fonds comme le hard rock ; aussi, leur fret est-il moins élevé.

Le *River pebble* se trouve dans le lit des rivières. Ils contiennent de 20 à 28 p. 100 de $P^2O^5$ et 60 à 62 p. 100 de phosphate. L'exploitation se fait à l'aide de dragues à vapeur.

Enfin, en 1892, Childs, de Massachusetts, a découvert un gisement dans le Tennessee, dans les comtés de Lewis, Hickman et de Wayne. Ce gisement renferme de 26 à 32 p. 100 d'anhydride $P^2O^5$ et de 29 à 41 p. 100 d'oxyde CaO. Les ventes de terrains phosphatés s'y font à raison de 250 à 300 francs l'hectare.

Quatre compagnies françaises principales exploitent le phosphate de roche.

— D'après des statistiques un peu anciennes mais paraissant sérieuses, la tonne de Hard rock reviendrait au fabricant à 2 fr. 27 de moins qu'il ne la vendrait, ce qui ne semble pas couvrir les frais d'amortissement et de direction, non comptés dans le prix de revient. Cependant les exploitations de Hard rock et de Land pebble se sont beaucoup développées, ce qui paraît prouver que les capitaux engagés ont trouvé une bonne rémunération.

## Phosphates industriels.

Dès 1840 Liebig a proposé de rendre l'acide phosphorique des phosphates assimilable par les végétaux en traitant ces phosphates par l'acide sulfurique. Le produit obtenu est du phosphate monocalcique, ou phosphate acide de chaux ou *superphosphate*.

On prépare un *phosphate précipité* ou phosphate bicalcique en traitant les phosphates naturels par l'acide chlorhydrique qui dissout tout ce qui constitue le phosphate en laissant le sable, l'argile, etc. La solution traitée par un lait de chaux ou de magnésie, dans des conditions de concentration, de température et de vitesse (additions de la liqueur alcaline) convenables, donne un précipité de phosphate bicalcique contenant seulement 5 p. 100 de tricalcique et par conséquent déjà mieux assimilable pour les plantes. Le *fer* et l'*alumine* restent dans la solution.

On appelle *superphosphates concentrés* le résultat de la macération de

phosphate naturel pauvre (en général craie phosphatée) avec une soluti d'acide phosphorique de densité 1,5 à 1,6.

Cet acide phosphorique est obtenu en brassant, dans une première opératio une autre portion des mêmes phosphates naturels pendant deux heures avec l'acide sulfurique à 53°. Puis, la masse est soumise au filtre-presse. Le liqui marque 8° Baumé. On le concentre, et, lorsqu'il a la densité 1,6, il sert comme i été dit. Le tourteau restant dans le filtre est lavé et les eaux de lavage serve à étendre l'acide à 66° pour en faire de l'acide à 53°.

Les propriétés analytiques importantes de ces divers phosphates sont l suivantes :

Les *superphosphates ordinaires* contiennent de 10 à 18 p. 100 d'anhydride s luble dans l'eau, c'est-à-dire à l'état de *phosphate monocalcique*. On les ve *5 fr. 20 à 5 fr. 99 les 100 kilogrammes*. D'ailleurs, en France, les fab cants ne garantissent ordinairement que la solubilité au citrate d'ammoniaqu

Les *phosphates précipités* contiennent 40 à 45 p. 100 d'acide phosphoriq à l'état de *phosphate bicalcique*, c'est-à-dire insoluble dans l'eau, ma soluble dans le citrate d'ammoniaque (21 fr. 50 les 100 kilogr.).

Les *superphosphates concentrés* dits solubles contiennent 14 à 16 p. 1 d'acide phosphorique soluble dans l'eau, c'est-à-dire à l'état de phospha monocalcique (7 fr. 60 les 100 kilogr.). Ils titrent 30 à 43 p. 100 d'acide pho phorique soluble au citrate. On ne les emploie que pour les exportations.

D'après les expériences de M. Schlœsing, les phosphates répandus en lign espacées sur le sol s'assimilent mieux que ceux répandus d'une manière un forme et continue.

On évalue la valeur d'un phosphate en admettant (méthode de Jouli que son assimilabilité est proportionnelle à sa solubilité dans une solution citrate d'ammoniaque faite en mêlant :

| | |
|---|---|
| Acide citrique cristallisé..... | 400 grammes. |
| Ammoniaque à 22° Baumé..... | 500 cent. cubes. |

On laisse refroidir et on étend au volume de 1 litre en ajoutant de l'amm niaque liquide à 22° Baumé.

C'est la liqueur normale.

**Fabrication des superphosphates.** — Le principe de cette fabrication e fondé sur cette réaction :

$$(PO^4)^2Ca^3 + 2\,SO^4H^2 = (PO^4)^2CaH^4 + 2\,SO^4Ca.$$

En réalité, on ne peut éviter la production d'une petite quantité d'aci phosphorique libre et la formation corrélative d'un peu de sulfate de chaux plus de la théorie.

Il faut éviter l'élévation de la température qui se produirait soit si l'on fa sait le mélange d'acide et de phosphate tout d'un coup, soit si l'on employa l'acide sulfurique à 66° au lieu de prendre l'acide dilué (à 50° environ).

En effet, à 100°, on aurait :

$$2\,[(PO^4)^2CaH^4] = 2\,PO^4H^3 + (PO^4)^2Ca^2H^2,$$

et de plus le sulfate de chaux à 120-150° devient anhydre et fixe alors pa refroidissement l'eau du phosphate monocalcique.

On voit donc que la température a une importance énorme.

Comme il est important d'avoir un *phosphate préparé* qui ne contienne pas de phosphate naturel tricalcique inattaqué et qu'il ne faut pas mettre un excès d'acide sulfurique qui empêcherait le produit de sécher, il est bon de prendre des phosphates qui à cause de leur structure se laissent bien attaquer par l'acide; à ce point de vue la présence d'une gangue calcaire est souvent avantageuse, le sulfate de chaux formé alors en plus grande abondance étant un produit qui, cristallisé en masse, divise bien la masse à sécher. D'ailleurs ce sul-

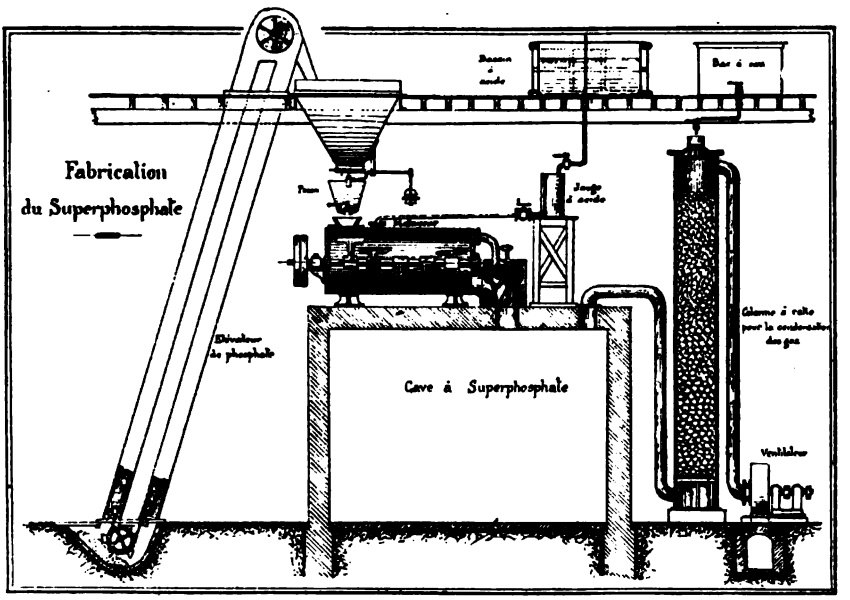



Fig. 137. — Fabrication du superphosphate.

fate de chaux n'est pas nuisible; il sert dans l'agriculture. Si le titre du superphosphate ainsi préparé n'est pas assez élevé, on ajoute un peu d'un superphosphate riche.

Il faut quelquefois mêler certains minerais de phosphate pour en favoriser l'attaque : ainsi les apatites ne donneraient qu'un phosphate compact si on ne les mêlait avec des phosphates concrétionnés.

Les qualités de la Caroline du Sud et de la Tunisie n'ont pas besoin d'être mélangées avec d'autres minerais.

Certains phosphates perdent beaucoup de leur poids par l'opération (dégagement de gaz, évaporation d'eau, etc.). Il faut donc faire un essai avant de les acheter (perte de 6,5 p. 100 pour certains).

La fabrication elle-même des phosphates comprend plusieurs parties qui sont relatives au malaxage, au séchage, au broyage et au tamisage (fig. 137).

Le malaxage se fait dans des conditions très différentes lorsqu'il est pratiqué dans les campagnes par des petits fabricants ou dans d'immenses usines par de riches compagnies.

Dans le premier cas, le phosphate en poudre est versé sur une aire forma bassin et mesurant 6 à 9 mètres cubes environ. On y fait couler de l'aci sulfurique contenu dans un bac en bois doublé de plomb qui porte une marq à un niveau déterminé afin que l'on connaisse la quantité d'acide qu'il contier

Lorsque l'acide est en quantité suffisante, des ouvriers brassent la mas boueuse ; puis on ajoute une seconde dose de phosphate qui, additionnée av la première, représente la proportion de ce produit qui correspond à la mas de l'acide versé. Avec des écarts dépendant de la composition du phosphate peut dire qu'en général les poids d'acide à 50° Baumé et de phosphate sont à p près égaux. Enfin, on brasse de nouveau jusqu'à ce que la consistance produit soit semi-solide.

On cesse alors le brassage, on abandonne le tout pendant quelques heure puis on reprend le produit avec des pelles et on le rassemble en tas.

Le malaxage fait avec des râbles en bois emmanchés au bout de lon bâtons et pratiqué à mains d'hommes est pénible, parce que les ouvrier malgré les précautions qu'ils prennent, sont exposés à respirer les gaz qui dégagent et qui sont formés des acides chlorhydrique, fluorhydrique et sulf reux diffusés dans une assez grande quantité de vapeur d'eau.

Ces vapeurs sont délétères. Dans les petites installations on les laisse répandre dans l'air. Dans les grandes exploitations on les aspire à l'aide d'u ventilateur et on les envoie au moyen d'un conduit en bois goudronné da un bassin où elles se condensent en une eau acide pouvant marquer jusqu 1°,5 Baumé.

On remarque le dépôt de silice provoqué par la décomposition du fluoru de silicium par l'eau.

Le malaxage mécanique est pratiqué dans les usines dans des caisses e fonte dont la forme est symétrique par rapport à un axe central. Suivant c axe se meut un agitateur formé d'un arbre en acier sur lequel sont adaptée des bras à palettes.

L'axe de la caisse peut être incliné sur l'horizontale ; cette disposition e préférée quelquefois dans le cas d'un travail continu ; mais les positions vert cale et horizontale existent aussi dans certaines fabriques.

Lorsque l'on a obtenu la masse spongieuse de la consistance voulue, dor l'aspect révèle la fin des réactions provoquées, on doit sécher le produit. Cel est fait dans des appareils consistant en une sorte de couloir traversé par d l'air chaud.

Le phosphate doit circuler dans le même sens que les vapeurs afin qu le phosphate froid subissant l'action des gaz les plus chauds les refroidisse que la température ne puisse s'élever.

Il est bon que les gaz ne soient pas à plus de 200° afin que la masse d superphosphate ne soit pas portée à plus de 75° environ. La rétrogradation d phosphate serait sensible au-dessus de 100° par suite de la mise en libert d'acide phosphorique qui réagirait sur la partie volumineuse et ferrugineus de la gangue. Au lieu de couloirs horizontaux dans lesquels circulent de wagonnets chargés de superphosphate, on peut prendre des séchoirs verti caux, sur les rayons desquels la substance est étalée. Ces rayons sont mobile autour d'un axe horizontal qui permet, en leur faisant faire un quart de tour, de

laisser tomber la masse qu'ils supportent dès qu'elle est sèche. On la recueille dans une sorte de fosse située à la partie inférieure du séchoir.

Le broyage est fait au moyen des appareils Karr ou Vapart ou Weidkneckt (Sorel). Puis, on tamise la poudre finement broyée avec des blutoirs formés de grilles dont les mailles ont 4 millimètres de large sur $0^m,10$ de longueur. Ces mailles sont constituées par des fils d'acier.

Le refus des blutoirs est renvoyé aux broyeurs.

Une usine à supherphosphates doit réunir les conditions suivantes :

1° Être au bord d'un canal ou reliée à un chemin de fer de manière à réduire les frais d'apport des matières premières;

2° Être à proximité des contrées agricoles qui consomment ces produits;

3° Fabriquer elle-même son acide sulfurique à bas prix, au plus à 24 francs la tonne, ce prix de revient comprenant tout, même l'usure des chambres de plomb.

On a remarqué que les superphosphates, après leur fabrication, se transforment plus ou moins lentement en un mélange donnant moins d'acide phosphorique soluble dans l'eau qu'au moment de leur fabrication. Cette propriété s'appelle la *rétrogradation*. Elle est toujours plus marquée chez les phosphates contenant du fer et de l'alumine. Les phosphates du Nassau et de la Côte-d'Or, qui contiennent jusqu'à 8 p. 100 de fer, rétrogradent presque instantanément. Cela n'a pas d'importance pour l'assimilation par les plantes, parce que l'acide phosphorique rétrogradé est soluble dans les acides faibles tels que les acides carbonique et ulmique, etc.

La France importe 70 000 tonnes de superphosphates, valant quatre millions de francs par an. Saint-Gobain seul produit environ 500 000 tonnes qui sont employées en France. La France fabrique près de 1 000 000 de tonnes de superphosphates par an.

Les usines de Saint-Gobain sont donc au premier rang des producteurs français.

La France exporte 160 000 tonnes par an.

On enrichit la craie phosphatée par des procédés chimiques tels que les procédés Solvay, Ortlieb, etc., et des procédés mécaniques qui sont :

1° La *lévigation* qui sépare les grains de phosphate plus lourds que le calcaire qui sont entraînés par l'eau. Il faut alors *sécher* le produit après l'opération;

2° Le séchage d'abord, puis le classement par pulvérisation, puis courant d'air et tamisage (procédé de l'usine d'Etaves).

Le calcaire plus fin passe à travers le tamis. Le phosphate tombe et est soumis une deuxième fois au même traitement (1).

## Engrais composés.

Les superphosphates de chaux, bien qu'étant de première importance pour l'agriculture, ne peuvent cependant suffire à régénérer complètement la terre épuisée par les récoltes. Ils lui apportent de l'acide phosphorique assi-

(1) Voir LEVAT, *Les phosphates et les superphosphates.*

milable et de la chaux, mais ils ne peuvent à eux seuls compenser les pert que la terre a subies en azote et en potasse.

Il a donc fallu créer des engrais complets ou composés capables de fourn à la terre les quatre éléments (acide phosphorique, chaux, azote et potass qui lui sont nécessaires. De plus, les nécessités de la culture intensive dema daient que ces éléments fussent sous une forme rapidement assimilable.

Parmi les engrais composés susceptibles d'atteindre ce but, nous citero le phospho-guano qui est le plus ancien et qui leur a servi de type. Fabriqu pour la première fois en Angleterre vers 1860 et importé en France à cet époque par MM. Lefebvre et Chardin, il est depuis plusieurs années fabriqu par la Compagnie du phospho-guano dont les usines de La Pallice-Rochel et de Honfleur produisent annuellement 30000 tonnes d'acide sulfurique 75000 tonnes de superphosphates et engrais divers.

Le nom de phospho-guano est tiré de celui du guano qui, importé pour plus grande partie du Pérou, a constitué pendant longtemps le princip engrais permettant la culture intensive. Les progrès de la science agron mique ont fait ressortir depuis que l'acide phosphorique y était contenu sou une forme assez peu assimilable et en proportion trop faible par rapport au autres éléments fertilisants. C'est ce qui explique les bons résultats donn par le phospho-guano, qui est du guano naturel enrichi dans la proportio voulue en acide phosphorique soluble. A la suite d'un procès malheureu les promoteurs de cet engrais ont vu son nom tomber dans le domaine public et l'on vend aussi maintenant sous ce nom de phospho-guano, des matière qui sont loin d'avoir les qualités du produit sincèrement fabriqué suivan les procédés de ses inventeurs.

## LE PHOSPHORE

### FABRICATION DU PHOSPHORE

**Matières premières.** — On extrait le phosphore des phosphates de chau contenus dans les os des animaux et des phosphates de chaux naturels e industriels. Au point de vue industriel on peut aussi parler des phosphures m talliques, ainsi que nous le verrons.

Le phosphate des os est obtenu par la calcination des os, opération qui détru la matière organique et laisse un résidu dans lequel le phosphore est à l'ét de phosphate tribasique de chaux. Les os calcinés ou os blancs sont form d'environ 80-82 p. 100 de phosphate, de 15-17 p. 100 de carbonate de chau et de magnésie et de 2 à 3 p. 100 d'impuretés (matières argileuses, siliceuse sels solubles).

Les phosphates naturels sont des phosphates en nodules ou en couches décri dans le chapitre précédent (1).

(1) Je ne parle pas des phosphates bien définis que l'on trouve dans la nature, tels que l'apati la pyromorphite, la vivianite et la turquoise. Ces matières peuvent se trouver mélangées au ba de phosphate que l'on exploite, mais elles ne constituent jamais une matière première propre ment dite de l'industrie du phosphore.

Les phosphates industriels sont formés par les scories provenant de l'usage du four Bessemer garni selon le procédé de Thomas. On verra que ces scories consistent en un phosphate tétrabasique de chaux.

Les phosphures sont des résidus de préparations industrielles. Nous les signalons ici parce que dans un autre chapitre nous aurons à parler d'un procédé fondé sur leur utilisation à la préparation du phosphore.

**Préparation par le procédé ancien.** — On sait que le phosphore, qui a été découvert en 1669 par Brandt, à Hambourg, a été retiré par lui de l'urine, et que Kunkel et Boyle l'obtinrent en partant de la même matière première. Lorsque Gahn, cent ans après, put extraire des os l'acide phosphorique, la préparation classique du phosphore que Scheele a le premier indiquée, s'imposait.

Elle consiste a pulvériser les os, à les calciner, à les transformer par l'acide sulfurique en phosphate monobasique de chaux soluble, à traiter ce phosphate acide par le charbon en deux fois, la première ayant pour but d'obtenir une matière privée de l'eau et des substances volatiles, la seconde consistant en une réduction à haute température de l'acide phosphorique par le charbon.

1° *Préparation des os.* — La première opération consiste à calciner les os frais. Elle est pratiquée dans des fours à manche, à barreaux mobiles ou dépourvus de barreaux, si la sole du four est inclinée vers la porte du cendrier. Lorsque le four n'a pas encore servi, on allume un feu sur la grille ou sur la sole ; on y ajoute des os frais qui brûlent et dégagent assez de chaleur pour qu'on n'ait plus besoin d'entretenir un feu supplémentaire. Le four fonctionne comme un four coulant ordinaire. On retire de temps en temps les barreaux pour recueillir les *os blancs* et on ajoute par le gueulard ou par une ouverture latérale voisine du gueulard de nouveaux os à calciner. Si le four n'a pas de barreaux, on retire par la porte du cendrier les os calcinés et la manipulation reste la même.

Dans le four de Fleck, le gueulard communique avec un conduit horizontal qui se rend à une cheminée. Ce conduit sert à échauffer avec les gaz provenant de la calcination des os, des chaudières de plomb dans lesquelles on évapore les solutions de phosphate acide de calcium.

On broie ensuite les os blancs à l'aide de meules et de cylindres cannelés et on tamise la poudre qui en résulte.

2° *Traitement des os en poudre par l'acide sulfurique.* — D'après Kopp, il faut ajouter à 100 kilogr. d'os calcinés 115-120 kilos d'acide sulfurique à 50° B. ou 94-97 kilos d'acide sulfurique à 60°. Les proportions théoriques correspondantes seraient 106$^{k}$,73 et 85$^{k}$,68, mais l'expérience prouve qu'un excès est nécessaire.

On verse de l'eau sur la poudre d'os mise dans un cuvier en bois doublé ou non de plomb de manière que l'eau couvre à peu près la poudre et on y verse l'acide en agitant avec des spatules garnies de plomb et manœuvrées à la main ou à la machine. On peut chauffer avec la vapeur amenée par un tuyau de plomb qui débouche au fond du cuvier. Puis on abandonne la masse pendant vingt-quatre ou trente-six heures. Il est important que la chaleur se conserve le plus longtemps possible ; aussi, on couvre les cuviers dès qu'on a fini d'y verser l'acide sulfurique.

La réaction de l'acide sur les phosphates est d'abord très vive ; elle devie plus lente lorsque la masse est moins fluide ; c'est pourquoi le brassage d être constant.

Après repos, on étend la pâte de son volume d'eau et l'on emploie dive procédés d'épuisement méthodique du précipité de sulfate de chaux. Dans l exploitations bien conduites on a des lessives de phosphate acide de chaux q marquent 10-12° Baumé.

3° *Évaporation des lessives.* — On évapore dans des chaudières de plom chauffées par des chaleurs perdues. Ces chaudières sont de forme basse (hau teur, 0m,30; longueur, 2m,50; largeur, 1 mètre).

On amène successivement à 24° Baumé, à 33°, puis enfin à 45-50°, toujou en pêchant le sulfate de chaux qui se dépose et même en filtrant, s'il e nécessaire.

On chauffe la masse sirupeuse, après qu'elle a été longtemps soumise a repos, avec du charbon, dans des chaudières ouvertes en fonte, dont l dimensions sont : 1m,20 sur 0m,44 et 0m,50 et qui sont surmontées d'un dôm assurant un tirage énergique. A la fin de l'opération le dégagement de ga sulfureux produit par la réduction de l'acide sulfurique en excès par l charbon devient abondant et serait intolérable pour l'ouvrier qui doit trè soigneusement brasser la masse qui devient une pâte épaisse.

Ensuite, on presse cette pâte à travers une plaque en cuivre percée de trou de 0m,007 de diamètre, afin d'avoir une sorte de poudre à gros grains que l'o dessèche jusqu'à ce qu'elle ne contienne pas plus de 5 p. 100 d'eau environ.

La matière ainsi préparée représente 70 p. 100 du poids du sirop à 50° B dont on est parti (Kopp).

*Production du phosphore.* — On chauffe alors à haute température le pro duit obtenu dans l'opération précédente, dans des cornues en terre réfractaire dont la forme est variable, mais qui sont toujours de taille petite (0m,50 de lon gueur sur 0m,12 de largeur). Ces cornues communiquent avec un appareil con densateur formé d'une ou de deux cloches en terre vernissée ouvertes à leu partie inférieure et plongeant dans des vases contenant de l'eau. La partie supé rieure des cloches peut s'ouvrir par un couvercle circulaire. Sur la paroi laté rale et en haut de cette paroi se trouve une tubulure qui donne issue aux gaz On dispose les choses de manière que les vapeurs sortant des cornues doiven traverser la couche d'eau. Le phosphore s'y condense. On l'en retire en ouvran le couvercle des cloches.

On a imaginé des modifications. D'abord, on a agrandi les cornues sans cepen dant doubler les dimensions indiquées. L'appareil condensateur a été simplifié

Ce procédé a pu être amélioré en ajoutant du sable (Wöhler, puis Readman à la masse traitée dans la cornue à très haute température. Il semble qu'i serait possible de traiter alors directement les phosphates tricalciques, mai l'électricité a modifié le procédé ancien de telle manière qu'il sera peut-êtr bientôt illusoire de chercher à le perfectionner.

*Purification du phosphore.* — Un procédé consiste à forcer le phosphore maintenu fondu dans l'eau à travers un disque de pierre poreuse recouverte de charbon animal. Une autre méthode est celle dans laquelle on oxyde les impuretés du phosphore par l'acide chromique. Enfin, on peut redistiller le

phosphore dans des cornues en lui incorporant du sable (1/8 environ) après l'avoir fondu sous l'eau et l'avoir égoutté convenablement.

On recueille le phosphore de tête, de cœur et de queue ; c'est une purification par fractionnement.

Ensuite on moule le phosphore en l'aspirant, lorsqu'il est à une température un peu supérieure à celle de la fusion, dans des tubes de verre de forme légèrement conique d'où il se séparera facilement par le retrait lorsque l'on plongera les tubes de verre dans l'eau froide.

On peut aussi le mouler sous d'autres formes.

**Préparation du phosphore rouge.** — On sait que le phosphore ordinaire se transforme par un chauffage prolongé en phosphore rouge amorphe et non vénéneux. Les précautions à prendre sont d'assurer le départ de l'air et de l'eau, de régler et de maintenir la température à 240°-250° pendant plus d'une semaine. Pour chasser l'eau, on chauffe d'abord à 100° pendant quelques jours et l'on reçoit les vapeurs qui se dégagent dans un appareil de condensation. Lorsque l'air est chassé par les vapeurs de phosphore, on ferme le robinet du tube de dégagement, et on maintient à 250° le phosphore blanc qu'on a placé dans la chaudière.

Plusieurs jours après (huit ou neuf jours environ) la transformation est complète.

La chaudière est en porcelaine ou en verre. Elle est chauffée par un bain de sable maintenu lui-même à la température convenable par un bain métallique. C'est l'appareil d'Albright.

Quelquefois on se sert d'une chaudière en fonte chauffée à feu nu. Le réglage de la température est plus délicat.

Le phosphore rouge est séparé des petites quantités de phosphore blanc dont il est souillé par un lavage à la potasse qui transforme ce dernier en hypophosphite soluble.

**Préparations modernes du phosphore blanc.** — Actuellement, on cherche à réduire en une seule opération les phosphates minéraux et les scories de déphosphoration par le charbon à très haute température. Dans ces conditions la chaux est également réduite et le carbone en excès se combine avec le calcium pour donner du carbure de calcium. On trouvera plus loin la préparation du phosphore au four électrique.

# SULFATES D'ALUMINE ET VITRIOLS

## PREMIÈRE PARTIE

## SULFATES D'ALUMINE

On peut préparer l'alun et le sulfate d'alumine par l'action de l'aci sulfurique sur des minéraux contenant de l'alumine. On peut aussi extrai l'alun de certaines terres.

HISTORIQUE. — Ce n'est qu'au XVIII^e^ siècle que l'on a constaté que l'argi traitée par l'acide sulfurique peut fournir de l'alun, mais dans l'antiquité retirait ce sel de la pierre d'alun ou alunite. Les anciens avaient remarqué q certaines roches étaient couvertes d'efflorescences constituées par composé utilisable dans la médecine, la tannerie et la teinture.

Geber a décrit un produit originaire de la Mésopotamie qui était notre alu de potasse ordinaire. On distinguait plusieurs variété d'alun. Au XIII^e^ siècl cette industrie pénétra en Europe; au XV^e^ siècle, de Castro fonda u fabrique d'alun près de Rome.

L'utilisation, à ce point de vue, des schistes alumineux date du XVII^e^ siè pour l'Allemagne et du XVIII^e^ pour l'Angleterre.

La propriété des sels d'alumine (alun, sulfate et acétate) (1) qui est exploit dans l'industrie est de donner avec certaines matières organiques colorant des combinaisons qui permettent de fixer ces couleurs.

On peut se demander pourquoi on fabrique de l'alun qui contient du sulfa de potasse ou du sulfate d'ammoniaque lorsque le sulfate d'alumine présen au même degré que lui les propriétés recherchées dans la teinture, l'impre sion, la papeterie et le travail des peaux. Cela tient à ce que le sulfa d'alumine a une réaction acide qui empêche quelquefois son emploi; cela tie surtout à ce qu'il est déliquescent, cristallisé sans netteté et qu'on ne sa jamais avant d'en avoir fait l'analyse quelle est sa composition.

L'alun de potasse ou celui d'ammoniaque donne des octaèdres nets, facil à conserver, dont la forme est une garantie de la proportion d'alumine qu contient.

Il est à remarquer que l'alun cubique est légèrement alcalin au tournes tandis que l'alun octaédrique est neutre. L'alun cubique ne contient pas d

(1) L'acétate se prépare en faisant réagir l'acétate de plomb sur le sulfate d'alumine.

traces de fer, ce qui a de l'importance en teinturerie ; on l'appelle quelquefois *alun de Rome*. C'est, en effet, à Rome qu'on avait l'habitude d'introduire dans une solution d'alun maintenue à une température inférieure à 50° un peu de carbonate de potasse qui précipitait le fer et, alcalinisant la solution, ne laissait se former que de l'alun cubique.

La production annuelle des composés solubles de l'aluminiun est d'à peu près 100 000 tonnes en Europe (1).

**Traitement des minerais naturels d'alun.** — Le minerai le plus riche est l'alun qui se trouve en efflorescences sur les schistes dans les terrains volcaniques en général et en particulier dans la campagne de Naples. On n'a d'autre peine que de le dissoudre et de le faire cristalliser dans des récipients de plomb maintenus au-dessous de la surface du sol parce que, dans cette région, la terre possède une température voisine de 40° utilisable à la concentration des solutions.

L'alun qui cristallise ainsi n'est pas pur, mais il est cubique.

Une source plus importante d'alun est l'*alunite* ou *pierre d'alun*, possédant une densité au plus égale à 2,694 et une dureté voisine de celle du quartz lorsqu'elle est associée à des matières siliceuses. Sa couleur est variable et elle tient à une certaine quantité de composés ferrugineux qui s'y trouvent le plus souvent. Un échantillon de roche d'alun recueilli au Puy de Sancy a donné (Sorel, *loc. cit.*, p. 735) :

| | |
|---|---|
| $SO^3$ | 27,00 |
| $Al^2O^3$ | 31,80 |
| $Fe^2O^3$ | 1,40 |
| $K^2O$ | 5,80 |
| $H^2O$ | 3,70 |
| $SiO^2$ | 28,40 |
| Non dosé | 1,90 |
| | 100,00 |

On admet que cette roche a pris naissance par l'action de l'acide sulfurique (produit par la combustion de l'hydrogène sulfuré) sur les roches silicatées.

Le procédé d'extraction mis en usage en Italie, à la Tolba, consiste à griller juste assez le minerai pour insolubiliser une partie de l'alumine, puis à lessiver la masse. On s'arrête dans la calcination quand on voit apparaître des vapeurs blanches d'anhydride sulfurique. De cette manière, il se forme un sulfate basique d'alumine insoluble

$$6\,Al^2O^3\,2\,(SO^3).$$

Le but de cette opération est de ne conserver de solubles que les proportions d'alumine, de potasse et d'acide sulfurique qui en présence de l'eau formeront de l'alun ; le minerai dont on s'est servi contient, en effet, un excès d'alumine.

On pourrait, et c'est ce que l'on fait à Gennevilliers, par exemple, ne pas perdre cette alumine en excès et ajouter ce qu'il faut d'acide sulfurique et de sulfate de potasse afin de rétablir les proportions relatives des éléments de l'alun

(1) J'emprunte ces documents et beaucoup de faits intéressants sur la question, au livre de E. Sorel, *La grande Industrie chimique minérale*, Paris, 1902.

Mais, en Italie, on ne veut pas dépenser d'acide sulfurique ni de sel de potas et l'on préfère réduire des deux tiers le rendement du minerai. Le minerai e ensuite humecté d'eau, abandonné quelque temps et repris par l'eau. L solutions marquant 17°,5 B. sont mises à cristalliser à une température inf rieure à 50°.

Lorsqu'on traite l'alunite par le procédé français, on ne fait qu'un lég grillage qui insolubilise une partie du fer et rend la masse plus facile à attaqu par l'acide sulfurique à 50° B. Une société française a commencé en 1877 Civita-Vecchia ce traitement.

La calcination se fait dans un four à réverbère très surbaissé à deux sole

L'addition d'acide sulfurique est faite aussitôt après dans de grand marmites de 1m,50 de diamètre.

Le lessivage a lieu plusieurs semaines après dans des chaudières doublées d plomb. On chauffe à la vapeur.

Lorsque les solutions marquent 40° B. on y ajoute la dose convenable d sulfate de potasse ; c'est le *brevetage*.

On fait ensuite cristalliser la solution bouillante marquant environ 41° B. su des aires préparées à cet effet. On obtient un magma de cristaux.

On a trouvé une substance dans la nature qui fournit en s'effleurissant à l'air de cristaux ayant l'aspect de cheveux ou de plume et une composition analogue celle de l'alun. C'est l'*alun de plume*, autrefois décrit par Pline, qui se forme pa l'action de l'acide sulfurique produit par l'action de l'air et de l'eau sur le sulfu de fer contenu dans certains schistes. Ces *schistes alunés*, qui prennent quelqu fois feu spontanément à cause de leur haut pourcentage en carbone, se trouver surtout dans le nord de l'Europe (Scandinavie, Angleterre, Belgique, Alle magne centrale).

La production d'un composé soluble contenant les éléments de l'alu s'explique par le fait de la production d'acide sulfurique qui prend naissanc par suite de l'action des agents atmosphériques sur la pyrite. Cet acide sulfuriqu attaque le feldspath et l'argile en donnant des sulfates d'alumine et de potasse

La composition de l'alun de plume est, d'après Sorel :

| | |
|---|---|
| Acide sulfurique | 34,9 à 40,4 |
| Alumine | 10,5 à 16,0 |
| Eau | 32,6 à 48,9 |
| Oxyde de fer<br>Potasse, chaux | 4,0 à 6,0 |

Lorsque la roche prend feu spontanément, on n'a qu'à en opérer l lessivage méthodique lorsqu'elle est refroidie. Si sa combustion ne se produi pas, on la provoque avec des fagots mêlés en couches avec les morceaux de schistes de manière à faire d'énormes tas de 5 à 6 mètres de haut sur 40 à 50 mètres de long qui mettent un an et plus à brûler lentement, s'éteindre e se refroidir. Ensuite, on lessive.

Le traitement de ce qu'on a appelé *terre d'alun* est plus laborieux. La terre d'alun est formée de la superposition de deux terres, le *minerai d'alun* et le *minerai de vitriol* mêlés de lignites. Voici une analyse de ces sub stances, d'après Sorel :

| ÉLÉMENTS PRINCIPAUX. | BORNSTEDT. | | |
|---|---|---|---|
| | MINERAI D'ALUN. | MINERAI D'ALUN ET DE VITRIOL. | MINERAI DE VITRIOL. |
| $SiO^2$ | 33,34 | 14,02 | 11,53 |
| $SO^3$ | 0,27 | 0,67 | 0,77 |
| Cl | » | 0,10 | 0,15 |
| $Al^2O^3$ | 18,73 | 9,65 | 5,24 |
| CaO | 1,16 | 0,73 | 1,75 |
| MgO | 1,08 | 1,02 | 0,92 |
| $Na^2O$ | 0,19 | | |
| $K^2O$ | 1,78 | 1,14 | 1,00 |
| FeO | 2,53 | 5,22 | 6,88 |
| $FeS^2$ | 2,75 | 19,27 | 20,38 |
| S | 2,65 | 1,87 | 3,32 |
| Matières organiques | 34,63 | 45,64 | 46,93 |
| | 99,11 | 99,33 | 98,85 |

On cherche d'abord à laisser la terre d'alun s'effleurir à l'air en la disposant en tas dans lesquels on ménage des cheminées afin d'en favoriser la combustion que l'on modère si elle devient trop vive. Puis, on fait trois lessivages qui donnent des solutions marquant 16° B., 13° B., 10° B.

Le résidu est mis en tas, et on y favorise le grillage par le vent en orientant convenablement la masse.

Les lessives brutes obtenues ainsi ne contiennent pas assez de sulfates alcalins, et le sulfate d'alumine est souillé de sulfate de fer. Il faut donc faire des séparations par cristallisations et un *brevetage* convenable. Il est nécessaire d'évaporer de grandes quantités d'eau avec économie.

A cause du sulfate de chaux qui produit des incrustations on ne peut pas prendre des chaudières en métal. La tôle, d'ailleurs, serait vite brûlée par les sulfates de fer et d'alumine. On évapore donc les solutions dans des fours à réverbère disposés de manière que la flamme lèche la solution.

Lorsque les solutions ont été concentrées, le sulfate de chaux s'est déposé. Si l'on pousse l'évaporation plus loin, le sulfate de fer cristallise avec sept molécules d'eau seulement. Dans l'eau mère le sulfate d'alumine beaucoup plus soluble restera en solution.

On pourra ajouter (brevetage) le sulfate de potasse à la solution pour obtenir l'alun. Si l'on a ajouté le sel de potasse à la solution contenant encore du sulfate de fer on séparera facilement le sel de fer et l'alun en se fondant sur la solubilité de l'alun à chaud qui est beaucoup plus grande que celle du sulfate de fer.

On peut encore traiter par l'acide sulfurique des argiles pures et aussi des cryolithes et des bauxites qui donnent du sulfate d'alumine. Il est à remarquer que le kaolin doit être attaqué par l'acide sulfurique dilué de manière à marquer 1,3 de densité et que la température doit être portée à 110°. D'après Sorel, il paraît probable que le sulfate d'aluminium hydraté est soluble dans l'acide étendu, tandis que le sulfate anhydre est insoluble dans l'acide concentré. Quand on n'a pas à craindre les incrustations de sulfate de chaux, on peut faire l'attaque dans des bassins doublés de plomb.

Si l'on se propose de préparer le sulfate d'alumine et non l'alun, le mieu est de prendre des matières premières argileuses aussi exemptes de fer qu possible et peroxydées par un léger grillage. Dans ces conditions l'oxyde d fer sera insoluble dans l'acide sulfurique chaud à 40° B.

La solution concentrée et coulée ensuite dans des moules en cuivre chauffé se prend en masse blanchâtre.

Si l'on veut éliminer les traces de fer du sulfate d'aluminium, on y parvien en le traitant par des lames de zinc ou mieux en ajoutant à sa solution d ferrocyanure de potassium qui précipitera un bleu de Prusse dont on régénè le ferrocyanure alcalin par l'action de la potasse.

On a remarqué qu'il est avantageux au point de vue du rendement, avant d traiter les schistes pour en extraire de l'alun, de les faire traverser par d gaz sulfureux si l'on peut se le procurer à bon marché.

On prépare un sulfate d'alumine bien exempt de fer en reprenant à 80-90 par de l'acide sulfurique à 50° B. le résidu alumineux des fabriques de soud à la cryolithe. Ce résidu est de l'hydrate d'alumine contenant moins d 2 p. 100 de carbonate de soude. Si l'on traite du kaolin en poudre et calcin par de l'acide sulfurique de densité 1/4, à la température de 50°, en proportio convenable, on obtient une masse qui, coulée dans des moules, se durcit tri vite. C'est un mélange de silice et de sulfate d'alumine. C'est l'*alum cake* de Anglais.

Si l'on fait agir sur une solution concentrée de sulfate d'alumine d chlorure de calcium, il reste une solution d'un sel qu'on appelle chlorhydrat d'alumine et qui à la concentration de 5° B., et à la température de 120 dégage, en présence des tissus de laine, de l'acide chlorhydrique qui rédu en poussière la partie cellulosique de ces tissus. C'est l'*épaillage* (Sorel).

On prépare un autre sel utilisé dans l'industrie sous le nom d'*aluminate d sodium* en faisant une pâte de bauxite et de carbonate de soude qu'on dessèch et calcine dans un four à réverbère.

On lessive sur des filtres à vide, et on ne concentre pas au delà de 18° B si on veut conserver la solution, parce qu'en présence de l'eau, pour un concentration supérieure, il y aurait décomposition en alumine précipitée e aluminate basique soluble.

Si on veut préparer l'aluminate solide on concentre la solution, on l'agit pendant sa solidification et on dessèche la matière bien divisée dans de fours à réverbère (Sorel).

Les dissolutions d'aluminate de soude sont employées dans l'impression su indienne.

## DEUXIÈME PARTIE

## LES VITRIOLS

Le nom de *vitriol* devrait être abandonné. Il veut dire que les corps aux quels on donne ce nom ont l'aspect vitreux. Aussi, cette appellation a passé avec le temps, des sels métalliques bien cristallisés et brillants quelconque aux sels des métaux lourds, puis aux sulfates de ces mêmes métaux pour fini

par être réservée seulement aux sulfates métalliques ayant une application spéciale dans l'industrie (Sorel).

Actuellement, on réserve ce nom au sulfate ferreux, *vitriol de fer* ou *couperose verte*; au sulfate de zinc, *vitriol de zinc*, *vitriol blanc* ou *couperose blanche*; au sulfate de cuivre, *vitriol bleu*, *couperose bleue* ou *vitriol de Chypre*.

Ces composés ont, au point de vue chimique, des analogies, car les sulfates de zinc et de fer au minimum sont isomorphes, et les sulfates de cuivre et de fer dissous dans une même quantité d'eau donnent, lorsqu'ils y cristallisent, des cristaux contenant à la fois les éléments des deux sels. La forme des cristaux résultants sera celle du sulfate de fer ou celle du sulfate de cuivre selon que l'un ou l'autre sera en quantité relativement plus grande (Rammelsberg, Weltzien).

**Sulfate de fer.** — Le sulfate de fer cristallise ordinairement avec sept molécules d'eau, mais il peut retenir moins d'eau lorsqu'il se dépose à 80° d'une solution saturée à l'ébullition ou quand il cristallise en présence d'un notable excès d'acide sulfurique; dans ce dernier cas, il n'a plus que trois molécules d'eau.

Sorel (*loc. cit.*, p. 763) donne le tableau suivant qui est utile à consulter:

| TAUX POUR 100 PARTIES DE LA DISSOLUTION (d'après Gerlach). | | POIDS spécifique. | DEGRÉ volumétrique. |
|---|---|---|---|
| $FeSO^4 + 7H^2O$. | $FeSO^4$. | | |
| 0 | 0 | 1 | 100 |
| 5 | 2,73 | 1,0267 | 97,4 |
| 10 | 5,47 | 1,0537 | 94,9 |
| 15 | 8,20 | 1,0823 | 92,4 |
| 20 | 10,93 | 1,1124 | 89,8 |
| 25 | 13,67 | 1,1430 | 87,5 |
| 30 | 16,40 | 1,1738 | 85,2 |
| 35 | 19,14 | 1,2063 | 82,9 (1) |
| 40 | 21,87 | 1,2391 | 80,7 |

(1) D'après Brandes et Firnhuber, 1 partie de sulfate $FeSO^4$ exige pour se dissoudre les quantités d'eau suivantes, aux températures indiquées :

| 10° | 15° | 24° | 43° | 46° | 60° | 84° | 90° | 100° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,64 | 1,43 | 0,87 | 0,66 | 0,44 | 0,38 | 0,37 | 0,27 | 0,30 |

Je ne parlerai pas de la décomposition des solutions de sulfate ferreux en présence de l'air ni de celle de ce sel sous l'action de la chaleur. Cette dernière décomposition a d'ailleurs été utilisée dans la préparation de l'acide dit de Nordhausen et étudiée à propos de cet acide.

Le sulfate de fer est préparé pour une partie dans les exploitations où l'on fabrique l'alun par le grillage de substances contenant du sulfure de fer qui, dans ces conditions, se transforme en sulfate de fer et peut être séparé de l'alun par cristallisation.

On peut aussi préparer le sulfate par l'oxydation lente de la pyrite blanche ou par le grillage de la pyrite jaune après qu'elle a été distillée et que le

tiers de son soufre en a été ainsi séparé. On sait que c'est aussi u procédé de préparation du soufre. Le résidu de la distillation de pyrite jaune, après avoir été grillé et solubilisé par le gaz sulfureux dû a grillage, est lessivé. Les solutions sont concentrées jusqu'à 41°B. à chaud, pu mises à cristalliser dans des bacs doublés de plomb.

Comme résidus de pyrites on peut aussi prendre ce qui reste des pyrit grillées dans les fours où l'on produit le gaz sulfureux destiné à la fabricatio de l'acide sulfurique. Si ces substances ne contiennent plus de soufre, il ne forme pas d'hydrogène sulfuré dont la présence est nécessaire à la réductio du sel ferrique produit par l'acide sulfurique concentré sur ces résidus (Spence Alors, on mêle à la masse une certaine quantité de proto-sulfure de fer prov nant de la distillation des pyrites jaunes (Sorel).

On peut encore partir du *fer métallique* en l'attaquant par de l'acide sulfu rique dilué. On peut, si l'on y a intérêt, prendre de l'acide venant du Glove L'opération se fait dans des bacs doublés de plomb, à double fond, chauffés la vapeur, sans cependant que la température atteigne 80°, afin d'éviter la fo mation du sulfate ferreux, moins hydraté et moins soluble.

On enflamme l'hydrogène qui se dégage et dont l'odeur serait désagréable

On sépare le sulfate ferreux obtenu de la poudre noire provenant du carbon contenu dans la ferraille employée, et cela de deux manières différentes:

Le procédé ancien consiste dans un système de bacs de décantation dan lesquels cette masse se dépose au fond de la solution qui est ensuite mise cristalliser dans d'autres réservoirs. Le procédé plus moderne est dû à Sorel Ce savant fait passer de l'air dans les solutions au moyen de tubes terminés e entonnoir et suspendus par un joint de caoutchouc à la canalisation pa laquelle l'air est amené. Cet air brûle le carbone qui disparaît, et l'agitatio qu'il provoque a pour effet de produire une cristallisation en cristaux très fin presque pulvérulents. Le système de l'entonnoir supporté par le tube d caoutchouc a pour but de rendre large et mobile l'orifice par lequel l'air entr dans la solution et d'empêcher ainsi cette ouverture d'être bouchée par cristaux qui se forment dans la liqueur sur ses parois.

On peut encore obtenir le sulfate de fer en attaquant par de l'acide sulfu rique à 40° B. des carbonates de fer naturels débarrassés au préalable de carbonates de chaux et de magnésie par un lavage à l'acide chlorhydriqu à 4° B. On peut aussi remplacer la ferraille par du fer-blanc si on l'a grill afin d'oxyder l'étain.

Enfin, plusieurs industries métallurgiques produisent du sulfate ferreux comme produit accessoire.

**Sulfate de zinc.** — Outre les industries galvaniques qui emploient des piles à électrodes en zinc et qui fournissent un sulfate de zinc assez pur, et les indus tries dans lesquelles ce sel peut être extrait d'un mélange de sulfates métal liques, certaines exploitations de Belgique et de Westphalie préparent spécia lement le sulfate de zinc. A cet effet, des tas formés de blende pulvérisée sont grillés à température modérée et lessivés. Les eaux de lavage sont repassées sur les tas afin de les épuiser plus complètement. Les solutions à 20° B. sont évapo rées dans des chaudières en plomb et mises à cristalliser dans des bacs en bois.

Souvent, on fond les cristaux dans leur eau de cristallisation dans des chaudières en cuivre, on écume les impuretés qui viennent surnager et on coule le sel fondu dans des moules en bois. Le nombre de molécules d'eau varie de 6 à 7 selon que la cristallisation est faite au-dessus ou au-dessous de 30°. Si les cristaux se forment dans de l'acide sulfurique concentré, ils ne contiennent plus que 2 molécules d'eau.

L'oxyde de zinc donne avec le sulfate de zinc des sels basiques contenant pour 1 molécule de sulfate neutre, 1, 2, 3, 5 et 7 molécules d'oxyde.

La solubilité du sulfate de zinc anhydre est, d'après Poggiale, de 43 p., 02 pour 100 parties d'eau à 0° et de 95 p., 03 à 100°.

Le sulfate de zinc est moins facile à décomposer complètement par la chaleur que les sels correspondants de fer et de cuivre.

**Sulfate de cuivre.** — Ce sel cristallise à la température ordinaire avec 5 molécules d'eau. Il se transforme en sel anhydre par l'action seule de la chaleur et devient blanc. On obtient le même résultat en chauffant le sel hydraté avec un excès d'acide sulfurique.

A 750° le sulfate anhydre perd les éléments de l'acide sulfurique.

Le sel cristallisé se dissout (Poggiale) dans la proportion de 31 p., 81 à 0° et de 203 p., 32 à 100°; ces nombres se rapportant à 100 parties d'eau. Dans la métallurgie on attaque par l'acide sulfurique les oxydes de cuivre impurs, ou on dissout par l'eau le sulfate de cuivre provenant du grillage des minerais de sulfure. Ces opérations quelquefois complexes seront exposées dans les chapitres consacrés au traitement des minerais de cuivre, de plomb, de fer, d'arsenic, etc. plus ou moins argentifères.

Le sulfate de cuivre se prépare aussi par la réaction de l'acide sulfurique sur le cuivre, il est alors vendu pour l'agriculture qui l'emploie contre le *mildew*. L'argent que l'on retire ainsi du traitement du cuivre argentifère est l'un des bénéfices de cette industrie.

Sorel, qui a étudié et perfectionné cette fabrication, a montré que si l'on veut attaquer le cuivre par l'acide sulfurique en présence de l'air, on a intérêt à ajouter à l'acide marquant 48°-50° B. non seulement du sulfate de cuivre en dissolution, ce qui se faisait déjà à Oker, mais encore un composé organique tel que la glycérine ou l'acide tartrique (1 partie de produit organique pour 100 parties de liquide).

On arrose le cuivre placé dans des tours de 2 mètres de hauteur et de $0^m,80$ de diamètre avec cette dissolution qui chemine en sens inverse du courant d'air traversant la masse des morceaux de cuivre. Sorel obtient ainsi 1000 à 1 200 kilogrammes de sulfate en vingt-quatre heures.

Une autre méthode pratiquée depuis longtemps consistait à chauffer les *saumons* ou les mitrailles de cuivre au rouge dans un four à réverbère, à fermer les entrées d'air, à jeter du soufre sur le métal, et, après la combinaison produite, à griller le sulfure de cuivre à basse température pour le transformer en sulfate dont la masse refroidie était extraite par l'eau.

# SULFURE DE CARBONE

Le sulfure de carbone se prépare dans l'industrie de la même manière que dans les laboratoires d'enseignement, par la combinaison directe du soufre en vapeur sur le carbone porté à la température du rouge clair (1000° environ).

Le soufre employé est le soufre pur que l'on introduit en poudre ou en morceaux fondus ou non.

Le carbone est du charbon de bois et autant que possible de bois de hêtre qui, étant plus dense, permet de renouveler moins souvent la masse qui fournit le carbone. L'appareil se compose d'une cornue verticale divisée en deux parties inégales par une grille en barreaux réfractaires supportés par des briques également réfractaires.

La partie inférieure, la plus petite, reçoit le soufre que l'on introduit par des ouvertures latérales ; la partie de la cornue située au-dessus de la grille est remplie de charbon de bois.

Le couvercle de la cornue est percé de deux ouvertures. La plus large est bouchée pendant l'opération ; elle a servi à introduire le charbon. La plus petite est mise en communication avec un appareil de condensation des vapeurs de sulfure de carbone et des autres produits volatils.

La cornue a $2^{m},50$ de haut ; les dimensions de sa section horizontale elliptique sont 1 mètre et $0^{m},50$.

Elle est formée d'un cylindre de fonte plus épais au fond que sur les bords, entouré extérieurement d'une garniture réfractaire dans laquelle on a réservé la place de quatre cheminées verticales par lesquelles passent les gaz du foyer placé sous la cornue et destiné à l'amener à la haute température qu'elle doit subir.

Une seconde enveloppe réfractaire entoure la première et est en contact avec la maçonnerie du four.

Les anciennes cornues duraient environ une semaine seulement. On prolonge leur existence plus de six mois à présent en les recouvrant sur leur face interne d'un enduit préparé de la manière suivante : on place à 25 millimètres de la face interne de la cornue un manteau en tôle et on coule dans l'espace annulaire étroit laissé libre entre la cornue et la tôle un mélange de poudre réfractaire et de mélasse. On chauffe la cornue. La tôle est rapidement détruite et le garnissage qu'elle maintenait en place est suffisamment adhérent lorsque la tôle disparaît. Mais il faut plus d'un mois pour installer un semblable four et le sécher de manière à pouvoir s'en servir. Le séchage seul exige douze jours (Sorel).

La perte de soufre est de 20 à 50 p. 100 par rapport au rendement théorique. Cela tient en partie aux éléments autres que le carbone que renferme le charbon de bois employé. Aussi, se produit-il de l'hydrogène sulfuré et même des sulfures organiques volatils qui compliquent le problème de la condensation. On chauffe la cornue au rouge blanc avant d'introduire le soufre pendant deux heures, et on cesse d'introduire le soufre deux heures avant de recharger de nouveau charbon. On travaille donc vingt heures à faire du sulfure de carbone sur vingt-quatre heures de chauffe.

Le soufre peut être celui que l'on recueille de la distillation des pyrites, mais il ne semble pas, d'après Sorel, que cette source proposée par Labois ait été beaucoup recherchée.

Le sulfure de carbone, en sortant de la cornue, traverse un système de quatre cloches en tôle plongées dans un bain d'eau dans lequel une partie du sulfure se condense, puis un cylindre de 3 mètres de long sur $0^m,70$ de diamètre et enfin trois tubes ajustés de manière à représenter la lettre Z et refroidis extérieurement. Le sulfure qui en sort est recueilli dans un vase de zinc de 160 litres de capacité.

Il est bon de chauffer de temps en temps le tube de dégagement de la cornue pour faire fondre le soufre qui, en s'y condensant, pourrait l'obstruer.

Le sulfure de carbone recueilli sous l'eau dans l'appareil précédent est brun, très odorant; il contient 5 à 10 p. 100 de soufre ; il faut le rectifier.

Cette opération se fait dans une cornue en tôle recouverte d'une substance isolante, comme le bois par exemple, et chauffée par de la vapeur d'eau à 0,3-0,5 atmosphère circulant dans un faux fond. On charge 4000 à 4 500 kilogrammes de sulfure à la fois par une large tubulure qui servira à la fin de l'opération à extraire le soufre qui représente le résidu de la rectification.

L'appareil de condensation est formé par quatre gros tuyaux de fer de $0^m,40$ de diamètre et de plusieurs mètres de longueur qui aboutissent dans un réservoir renfermant de l'eau. La distillation dure six heures; on ajoute ensuite de l'eau que l'on maintient à l'ébullition pendant une vingtaine d'heures pour chasser le sulfure de carbone qui souillait le soufre résiduel et dont la présence serait, pour les ouvriers pénétrant dans les chaudières, la source de maladies commençant par la migraine et finissant par la folie. Les ouvriers peuvent, avec ces précautions, extraire le soufre avec des leviers en bois.

Le sulfure de carbone est expédié dans des vases de fonte contenant de l'eau. On laisse un espace vide de 2,5 à 3 p. 100 pour permettre à la dilatation du liquide de se produire sans que la pression augmente dans l'appareil.

Le sulfure de carbone pur est un liquide presque incolore (un peu coloré en jaune). Son odeur est éthérée lorsqu'il vient d'être agité avec de l'oxyde de mercure, mais il reprend spontanément son odeur forte et désagréable. Sa densité est 1,245 à l'état liquide ; sa vapeur a une densité égale à 2,65.

Il s'enflamme avec explosion à une température peu élevée (150°). Son maniement est donc très dangereux.

On fait bien d'établir un faux plancher permettant l'écoulement de ses lourdes vapeurs dans les ateliers où on le manipule.

Il bout à 46°,6 (Gay-Lussac) ou 46°,2 (Regnault), mais il a une tension de vapeur appréciable à température ordinaire.

A côté des applications fondées sur les propriétés dissolvantes du sulfure carbone et qui le font employer pour dissoudre le chlorure de soufre dans vulcanisation du caoutchouc et pour extraire les graisses des tourteaux d huileries, nous devons signaler ses précieuses qualités toxiques à l'égard d insectes. C'est surtout pour détruire le phylloxéra qu'on prépare les pl grandes quantités de sulfure de carbone. Pour l'introduire dans le sol pr des racines habitées par le phylloxéra, on pique dans le terrain une poin creuse de fer percée à son extrémité de deux trous qui peuvent être fermés ouverts par le jeu d'une tige intérieure mise en communication avec un r sort qu'on peut manœuvrer de l'extérieur.

La pointe en fer communique avec un petit réservoir en zinc contena environ 20 centimètres cubes de sulfure de carbone. On peut, à l'aide de instrument appelé *pal*, répandre la quantité nécessaire du réactif à raison 200 kilogrammes par hectare, ce qui revient à 80 francs, sans compter main-d'œuvre qui monte à 120 francs environ. On voit que ces frais ne so pas négligeables.

L'excès d'insecticide peut devenir toxique pour les plantes elles-mêmes.

Dumas a montré que le sulfocarbonate de potassium présente le doub avantage sur le sulfure de carbone de laisser le sulfure de carbone se produi petit à petit au lieu d'agir en masse, et d'apporter au sol le potassium, éléme de premier ordre qui lui est sans cesse enlevé par les récoltes. On emploie sulfocarbonate en solution au centième ou même au deux-centième, et on prépare par la combinaison directe du sulfure de potassium et du sulfure carbone.

Cette combinaison se fait à froid dans de grands cylindres munis d'agit teurs et de réfrigérants à reflux forçant le sulfure de carbone volatilisé par chaleur de la combinaison à retomber sans cesse dans le cylindre.

Les proportions sont telles que l'on mêle 100 parties d'une solution de su fure de potassium marquant 40° Baumé avec 20 parties au plus de sulfure carbone.

Comme insecticide, on met 50 à 100 grammes de la solution obtenue comm il vient d'être dit dans un trou de 15 à 20 litres rempli d'eau creusé au pied chaque cep (Sorel).

C'est l'acide carbonique du sol qui, réagissant sur le sulfocarbonate, décompose et met le sulfure de carbone en liberté.

# LES COMPOSÉS DE LA SOUDE

## EXTRACTION DU CHLORURE DE SODIUM

Le chlorure de sodium existe en dissolution dans l'eau de la mer et dans celle des lacs salés. On le trouve en cristaux dans les filons ou amas, mélangé d'argile, de sulfate de chaux et de sels alcalins. Il cristallise en cubes et fond à + 772°. On exploite des mines de sel en Angleterre (dans le Cheshire) ; en Allemagne, à Stassfurt, à 80 mètres au-dessous du sol ; en Lorraine, à Vic ; à Salzbourg, à Dieuze ; en Autriche, à Ischl ; en Suisse, à Bex ; en Galicie, à Wieliczka, à Bochnia (à Wieliczka on trouve *des gaz hydrocarbonés*, contenus sous pression dans les cavités des cristaux de sel) ; en France, dans la Meurthe-et-Moselle, les Basses-Pyrénées, le Jura, la Haute-Saône, l'Ariège ; en Espagne, à Cardona.

Le sel gemme et le pétrole se rencontrent en même temps dans la Russie asiatique, les Alpes, l'Himalaya, la Perse, l'Algérie, l'Abyssinie, les États-Unis, le Canada, la Bolivie et le Pérou.

On trouve des efflorescences de sel *de lande ou de steppe* en Asie et en Afrique, et des lacs salés (129 dans le gouvernement d'Astrakan) dans la région de la mer Caspienne et dans l'Amérique du Nord.

Le grand lac Salé (chez les Mormons) est l'un des plus grands du monde.

L'eau de mer évaporée sur la glace donne, dans les pays du Nord, des boues de sel (Rassol de M. Wrangel).

### Extraction du sel de la mer.

La densité de l'eau de mer varie entre 1016 (mer Noire) et 1029 (Méditerranée). Elle contient environ 3,44 p. 100 de sels dont les trois quarts sont formés du chlorure de sodium.

On retire le sel par : 1° Évaporation spontanée à l'air libre (marais salants) ;
2° Évaporation à l'aide de combustibles ;
3° Par congélation ;

Le dépôt de chlorure de sodium commence dans l'eau de mer lorsqu'elle marque 26° Baumé (elle marque avant concentration, en général, 3°,5 Baumé).

Je décrirai surtout les procédés des salines du midi de la France, qui sont les mieux exploitées.

Un salin comprend des *surfaces* où l'eau de mer se concentre des $\frac{7}{8}$ de son

volume environ, concentration nécessaire pour que l'eau soit en *sel*, c'est-dire sur le point de déposer son sel.

Ces premières surfaces sont les *parténements* ou *chauffoirs* que l'on garnis d'argile pour les rendre étanches.

Ensuite, l'eau est envoyée dans la pièce *maîtresse* d'où elle est distribu aux tables salantes dont le sol est *enduit d'argile* et souvent d'une couc feutrée de *conferves*, du genre microcoleus, qui aide à les rendre étanches.

Il faut autant que possible, pour l'économie :

1° Élever les eaux aussi concentrées que possible ;

2° Établir les tables salantes le plus près possible du lieu d'expédition ;

3° Établir ces tables à un niveau plus élevé que les chauffoirs (et, si l'on pe que la mer). Voici, en effet, les mouvements a opérer :

On a une tonne de sel avec 36 à 37 mètres cubes d'eau théoriquement. Com on en perd un tiers il faut, en fait, 54 à 57 mètres cubes d'eau de mer. Lorsq le sel se dépose, ce volume est de $6^{mc},05$ et pèse $7^{t},26$.

Il faut donc autant que possible n'élever des parténements à l'*avant-pièce pièce maîtresse* que cette quantité d'eau.

Il est avantageux que les *chauffoirs* soient à un niveau inférieur à celui la mer. Cela a lieu presque toujours dans le Midi pour les parténements in rieurs.

Les eaux de l'avant-pièce sont envoyées d'une manière continue aux tab salantes qui communiquent entre elles et où elles se concentrent d'autant p que la *table* considérée est plus éloignée de l'avant-pièce ; ou bien ces ea sont envoyées d'une manière intermittente, dans chaque table séparée, manière que le niveau de l'eau de cette table soit maintenu constant à mesu qu'elle s'évapore.

Lorsque les eaux sont ainsi concentrées (30 à 35° Baumé), on les éva par la pente naturelle à la mer. Il faut *donc que les tables soient plus élev que la mer*.

Si ces tables étaient plus basses, on gagnerait de ne pas élever l'eau chauffoirs dans l'avant-pièce et on perdrait d'élever les eaux mères (à 35°) p les renvoyer à la mer, ce qui paraît être un avantage. Mais alors les *tables*, trouvant dans un sol en forme de cuvette, recevraient les eaux de pluie, débor raient et iraient dissoudre le pied des *camelles* (amas de sel) placées sur graviers (monticules peu élevés).

On protège les tables situées dans un terrain bas des eaux de pluie à l'a d'un fossé qui entoure l'exploitation.

L'eau des parténements n'arrive guère en hiver à un degré supérieur à 8 12° Baumé.

Les eaux qui en automne sont plus concentrées que ce degré sont gardées da des réservoirs recouverts de roseaux pour diviser l'eau douce de pluie qui ne mélange pas à l'eau salée et peut être évacuée par des déversoirs à cet ef

Pour *commencer la campagne*, on laisse sécher le sol des tables, et on couvre d'eau à 18° pendant quelques jours, puis on égoutte et laisse sécher (c a pour but d'imprégner le sol de chlorure de magnésium et de le rendre ai plus hygrométrique). Ensuite, on passe le rouleau qui enlève les aspérités affermit le sol.

Ensuite, on fait arriver les eaux à 23° ou 24° (en sel) et on attend deux mois environ, juin et juillet dans le Midi, car août par ses orages complique le travail.

L'eau a de 25 à 35 centimètres d'épaisseur. Elle se concentre de 6 à 7 millimètres par jour et dépose une couche de un millimètre de sel en 24 heures.

Lorsqu'on veut recueillir le sel, on vide les eaux mères (à la mer). On peut retirer de ces eaux les autres sels. Cela ne se fait presque plus depuis la découverte des mines de Stassfurt. On gratte le fond des tables avec des rateaux en bois garnis de cuivre. On fait des tas (gerbes au javelles), de deux ou trois tonnes, qu'on réunit en camelles.

On remarque la coloration rouge due à des infusoires dans les eaux en sel (25°). Ils sont blancs, puis verts, puis rouges. Ce sont des Monas Dunalii (Joly).

## Extraction du sel gemme de la terre et du chlorure de sodium des sources salées.

Le sel gemme peut être exploité directement et vendu après un triage et broyage. C'est le sel de roche qui contient souvent jusqu'à 8 p. 100 de $SO^4Ca$ qui incruste les fours en fonte qui servent à préparer le sulfate de soude. Aussi est-il peu apprécié des fabricants. De plus, son état plus compact que celui du sel provenant de l'évaporation des eaux salées et sa densité plus forte le rendent d'un maniement plus pénible dans l'attaque par l'acide sulfurique.

Souvent, dans les salines, on fait l'exploitation par dissolution du sel et l'extraction de l'eau salée au moyen de sondes spéciales (fig. 138).

Pour évaporer les eaux salées ainsi obtenues on peut se servir des bâtiments de graduation, masses d'épines sur lesquelles l'eau s'évapore, les sulfates et carbonates de chaux se déposent, et la solution plus concentrée en chlorure de sodium s'écoule à la partie inférieure.

Cette opération est inutile si on a des solutions presque saturées, ce qui est fréquent.

On purifie la saumure par une quantité déterminée et non excessive de lait de chaux qui précipite le sulfate de magnésie à l'état de sulfate de chaux et d'hydrate de magnésie ; le précipité entraîne avec lui les matières colorantes organiques qui s'y trouvent. S'il y a un excès de chaux on attend qu'elle se précipite à l'état de carbonate.

La saumure décantée et limpide est *alors évaporée* dans des grands poêles dont la surface est de $75^{mq}$ à $100^{mq}$.

On enlève le premier dépôt (sulfate de chaux et sulfate double de chaux et de soude), c'est le *schlotage* ; puis on *évapore*, c'est le *salinage*, qu'on fait par *évaporation* ou par *ébullition*. Le chlorure de sodium est vendu 35 à 45 francs la tonne selon sa pureté et la quantité d'eau qu'il renferme.

Par l'évaporation on a du gros sel en trémies ; par l'ébullition (à 85° avec spatulage) on a le *sel fin* et *fin-fin*.

La dépense de charbon est de 400 à 600 kilogrammes de houille par tonne de sel produit.

La dépense la plus forte correspond au sel le plus gros produit par l'évaporation à basse température.

La durée des cuites est de 24 heu
pour une température de 80° et
8 jours environ pour celle de 4

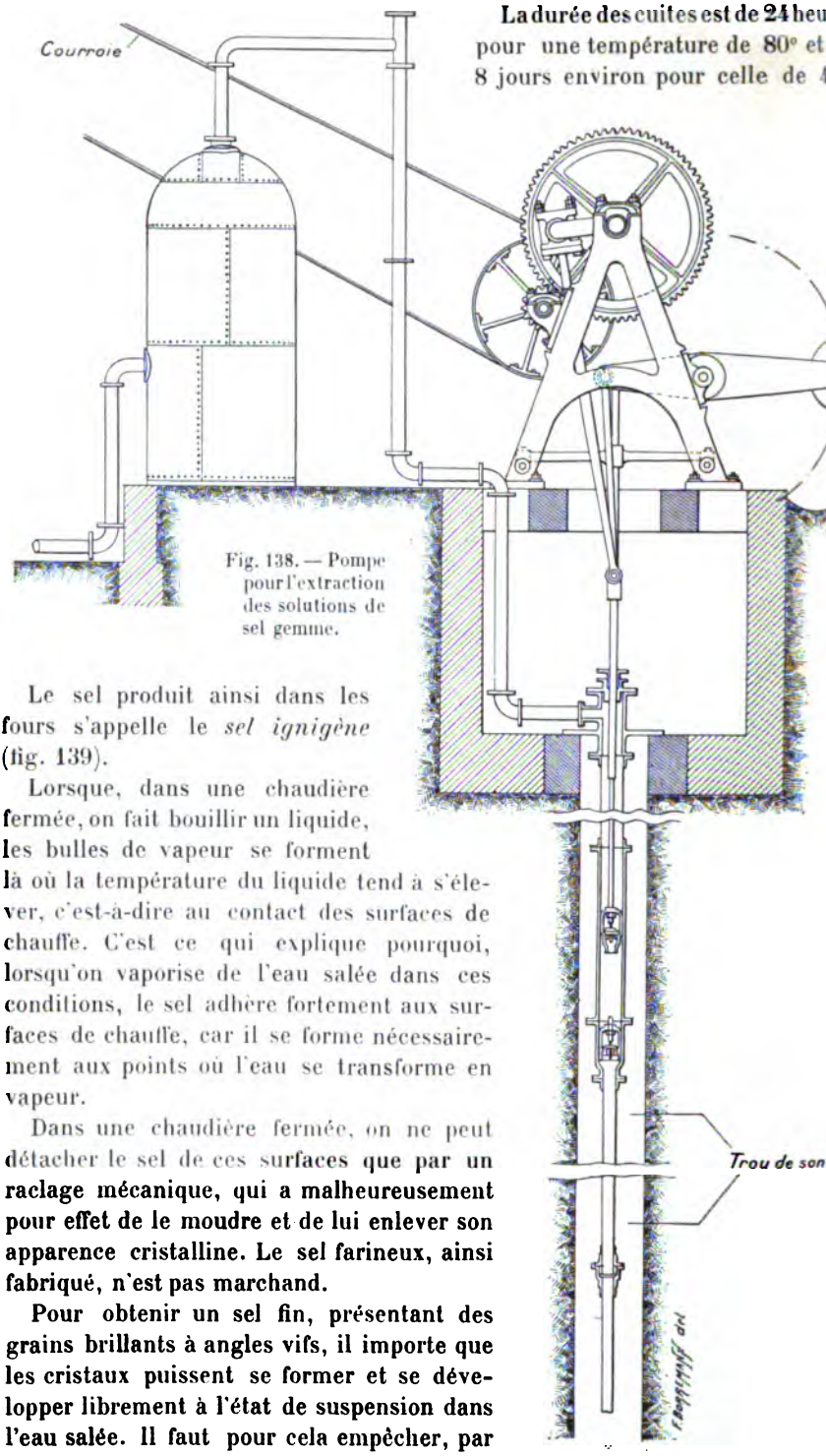



Fig. 138. — Pompe pour l'extraction des solutions de sel gemme.

Le sel produit ainsi dans les fours s'appelle le *sel ignigène* (fig. 139).

Lorsque, dans une chaudière fermée, on fait bouillir un liquide, les bulles de vapeur se forment là où la température du liquide tend à s'élever, c'est-à-dire au contact des surfaces de chauffe. C'est ce qui explique pourquoi, lorsqu'on vaporise de l'eau salée dans ces conditions, le sel adhère fortement aux surfaces de chauffe, car il se forme nécessairement aux points où l'eau se transforme en vapeur.

Dans une chaudière fermée, on ne peut détacher le sel de ces surfaces que par un raclage mécanique, qui a malheureusement pour effet de le moudre et de lui enlever son apparence cristalline. Le sel farineux, ainsi fabriqué, n'est pas marchand.

Pour obtenir un sel fin, présentant des grains brillants à angles vifs, il importe que les cristaux puissent se former et se développer librement à l'état de suspension dans l'eau salée. Il faut pour cela empêcher, par

une disposition spéciale, les bulles de vapeur de se former au contact des surfaces de chauffe.

On obtient ce résultat en séparant, dans deux vases différents, le chauffage

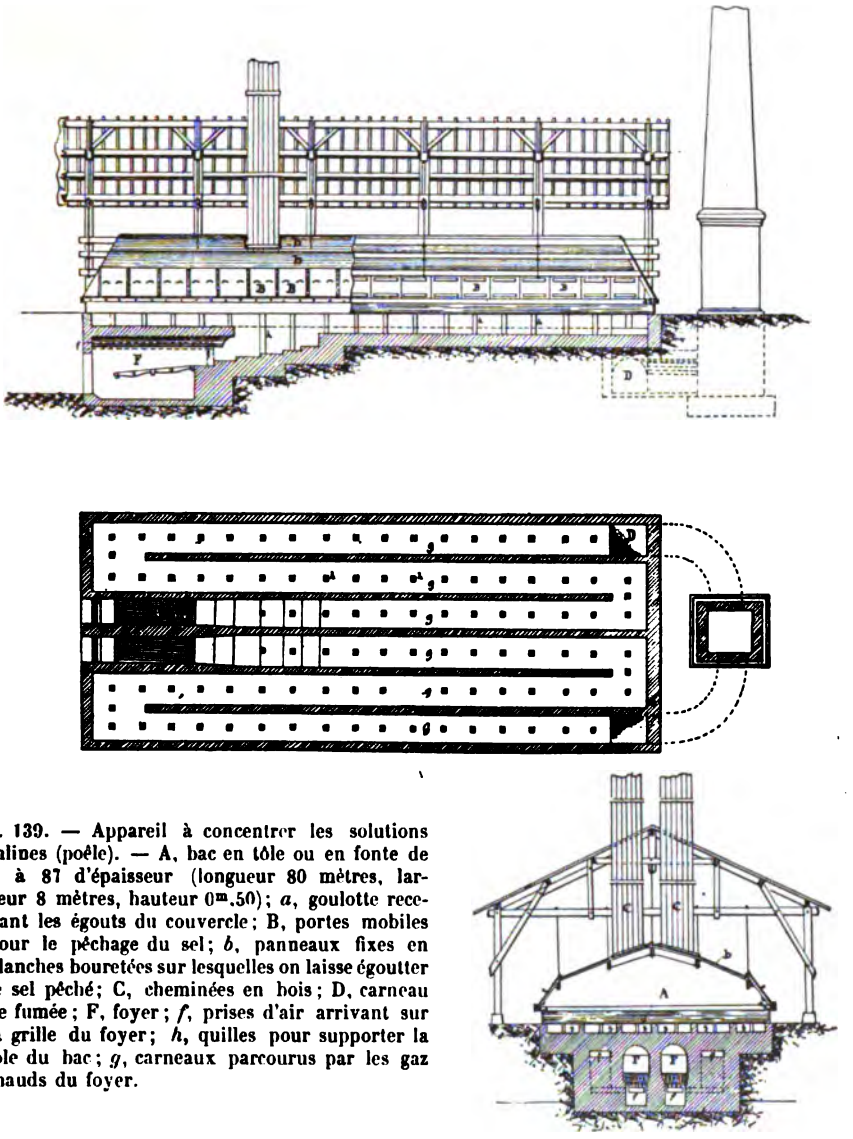


Fig. 139. — Appareil à concentrer les solutions salines (poêle). — A, bac en tôle ou en fonte de 7 à 87 d'épaisseur (longueur 80 mètres, largeur 8 mètres, hauteur 0m,50); *a*, goulotte recevant les égouts du couvercle; B, portes mobiles pour le pêchage du sel; *b*, panneaux fixes en planches bouretées sur lesquelles on laisse égoutter le sel pêché; C, cheminées en bois; D, carneau de fumée; F, foyer; *f*, prises d'air arrivant sur la grille du foyer; *h*, quilles pour supporter la tôle du bac; *g*, carneaux parcourus par les gaz chauds du foyer.

de la vaporisation de la dissolution; c'est ce qui a été réalisé dans l'appareil de Picard, très curieux à tous égards et dont voici la description :

Le chauffage, qui est produit par la vapeur comprimée, a lieu dans un vase A (fig. 140), dans lequel on maintient, au moyen d'une pompe E, une pression artificielle qui empêche la formation de vapeur. Dans un vase D, où ne règne pas cette pression artificielle, a lieu la vaporisation qui s'opère par la chaleur communiquée au liquide dans le vase A.

Les températures notées dans la figure sont celles qu'on adopte dans pratique, et les lettres désignent, sur cette figure, les mêmes objets.

Reprenons maintenant, d'un peu plus près, la marche de l'appareil (1).

Dans la chaudière D, appelée *vaporisateur*, règne la pression atmosph rique : l'eau salée qui la remplit aux trois quarts est à sa température d'ébul tion, qui est, comme l'on sait, de 108°. La pompe E prend l'eau salée à l'u des extrémités du vaporisateur D et la refoule dans la chaudière tubulaire appelée *réchauffeur*, dont l'espace intertubulaire B est chauffé par la vape

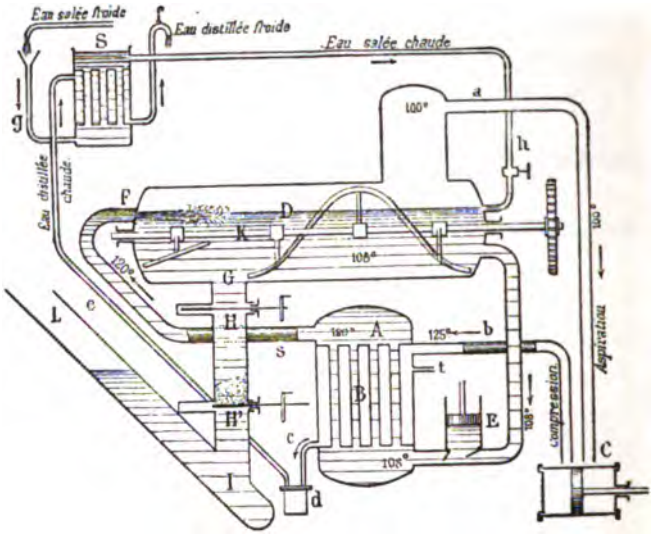



Fig. 140. — Appareil de Picard.

comprimée qui a 125°. Dans ce réchauffeur, la température de l'eau sa monte de 108 à 120° environ, mais elle ne peut s'y vaporiser, grâce à la pr sion que la pompe E maintient dans ce vase.

Cette pression, qui doit être égale ou supérieure à la tension de la vape d'eau salée à 120°, chasse l'eau du réchauffeur, par le tuyau S, à trav l'orifice resserré F, dans le vaporisateur D.

En traversant l'orifice F, l'eau passe subitement de la pression due à pompe E, à la pression atmosphérique qui règne dans le vaporisateur; p suite de cet abaissement de pression, l'eau salée qui avait 120°, se vapori partiellement et sa température retombe à 108° en même temps qu'il se form au sein du liquide, une quantité de sel correspondant à l'eau vaporisée.

L'eau salée circule ainsi continuellement entre le réchauffeur A et le vap risateur D. Elle se chauffe sous pression à 120°, dans le premier vase, et vaporise partiellement en passant dans le second, où sa température retom à 108°, et ainsi de suite.

En traversant dans toute sa longueur le vaporisateur D, la dissolution lais déposer le sel formé au sein du liquide devant le jet F.

(1) *Portefeuille des machines*, avril et mai 1885.

La vapeur qui se dégage dans le vaporisateur à la pression atmosphérique, est aspirée par le tuyau *a* dans le compresseur C, où elle est comprimée jusqu'à 2,25 atmosphères et sa température remontée à 125°. Étant ainsi devenue apte à chauffer le liquide qui l'a dégagée, cette vapeur est envoyée dans l'espace B du réchauffeur où elle se condense.

L'eau distillée produite par cette condensation traverse le purgeur automoteur *d* qui donne issue à l'eau sans laisser passer la vapeur, et remonte, en vertu de la pression qui règne dans l'espace B, par le tuyau *e*, dans le *régénérateur* de chaleur spécifique S. L'eau de condensation chaude échange, dans cet appareil, sa chaleur avec l'eau salée froide destinée à l'alimentation.

Un petit robinet à flotteur, qui n'est pas représenté sur le dessin, maintient l'eau salée dans le régénérateur S à un niveau constant, tandis que le niveau dans le vaporisateur est réglé par une vanne qui se trouve sur le tuyau d'alimentation *h*.

Une tubulure *t* permet d'introduire directement dans le réchauffeur la vapeur d'un générateur qui amène rapidement l'appareil à la température normale, lors de sa mise en marche.

Voyons maintenant comment on extrait le sel du vaporisateur, sans troubler marche de l'appareil.

L'arbre K, qui traverse le vaporisateur, est muni d'hélices animées, comme lui, d'un mouvement lent de rotation. Le sel, déposé sur le fond du vase D, est amené par les hélices dans le tuyau vertical Gl où il tombe sur une vanne H′ qui est ordinairement fermée. L'espace entre les deux vannes H et H′ ne tarde pas à se remplir de sel; on ferme alors la vanne supérieure H, puis on ouvre la vanne H′ et le sel tombe, en vertu de sa densité, dans la partie inférieure I du tube, où il est recueilli dans une poche en tôle perforée.

Les vannes sont ensuite replacées dans leur position primitive et la poche est retirée dans la partie supérieure du tube L, où on la laisse s'égoutter jusqu'à l'extraction suivante.

L'une des deux vannes, au moins, étant toujours fermée, et le tube LI étant maintenu à moitié plein d'eau salée, il ne peut se produire aucune rentrée d'air pendant la manœuvre des vannes et, à aucun moment, l'intérieur du vaporisateur n'est en communication avec l'atmosphère, quelle que soit du reste la pression qui y règne.

Nous avons supposé jusqu'ici, pour faciliter l'explication du jeu de l'appareil, que la circulation de l'eau salée entre les vases D et A était produite par une pompe E; mais l'expérience a montré qu'il était difficile d'obtenir une marche sûre d'une pompe qui doit traiter une solution saturée de sel, portée à sa température d'ébullition.

En effet, le moindre refroidissement du liquide provoque un dépôt de sel, car sa solubilité diminue avec l'abaissement de la température; le plus petit réchauffement, comme la plus faible diminution de pression, engendrent de la vapeur et par conséquent du sel.

C'est pourquoi la pompe E, du dessin théorique, est en réalité remplacée par un mécanisme dont les organes immergés sont d'une extrême simplicité et dans lequel la formation de sel n'est pas à craindre.

**Propriétés du chlorure de sodium.** — Il peut être formé artificiellement p l'union directe des éléments, et par l'action de l'acide chlorhydrique sur la sou ou le carbonate de soude.

Chauffé avec l'acide sulfurique, il donne du sulfate acide de soude; de mèr si on remplace l'acide sulfurique par l'acide sulfureux mélangé d'air et de vape d'eau (sur le chlorure de sodium chauffé). La silice anhydre ne l'attaque pa hydratée, elle donne du silicate de soude et de l'acide chlorhydrique. L'anh dride sulfurique donne :

$$NaCl\,(SO^3)^4.$$

Avec l'oxyde de plomb on a :

$$2\,NaCl + Pb\,(OH)^2 = PbCl^2 + 2NaOH.$$

La soude contient de l'oxyde de plomb. Si on met un excès de litharge, alo on a un oxychlorure de plomb qui jaunit par la chaleur.

La solution saturée à — 10° ou — 15° laisse déposer des cristaux prismatiqu dont la formule est :

$$NaCl + 2\,H^2O.$$

A température ordinaire ils redeviennent des cubes.

## FABRICATION DU SULFATE DE SOUDE

Dans l'industrie, on appelle *sulfate de soude* ou *sulfate* le composé

$$SO^4Na^2.$$

On le trouve mentionné pour la premère fois par Glauber dans son trai *De natura Salium*. Il épuisait *à l'eau chaude* le résidu de l'attaque d chlorure de sodium par l'acide sulfurique. Il obtenait ainsi le sel *admirable* p son éclat et mieux par ses propriétés thérapeutiques. Kunkel assure qu était employé comme remède secret cent ans avant Glauber par les princes la maison de Saxe.

En 1767 il était vendu sous le nom de *Sal aperitivum Friedericianu* parce qu'on le retirait des eaux de Friedrickshall.

On peut préparer le sulfate de soude :

1° Par double décomposition entre un sulfate et le chlorure de sodium;

2° Par réaction entre un sulfure (surtout $FeS^2$) et le chlorure de sodium présence d'un milieu oxydant;

3° Par l'acide sulfurique agissant sur un sel de soude.

Le premier cas est réalisé dans l'extraction du sulfate de soude obte comme produit secondaire des salines et des gisements de Stassfurt.

**Préparation du sulfate de soude des sources naturelles.** — 1° *Salin maritimes.* — Lorsque les eaux mères, qui ont donné le chlorure de sodiu arrivent au degré de 30° à 32°,5 Baumé et qu'on les évapore, il se dépo

alternativement du chlorure de sodium et du sulfate de magnésie selon la température.

La nuit, c'est surtout ce dernier beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid ; le jour, c'est le chlorure presque seul.

L'ensemble constitue les sels mixtes formés de 40 à 45 p. 100 du sel

$$SO^4Mg + 7H^2O$$

et de 55 à 60 p. 100 du sel NaCl. Quand l'eau mère marque 35° B. on arrête l'opération. Les eaux mères sont évaporées à part en automne sur des tables salantes où elles déposent le sulfate de magnésie, et elles laissent une eau mère qui déposera l'été du chlorure double de potassium et de magnésium avec un peu de sulfate double de potassium et magnésium ; ces derniers sont les sels d'été.

Revenons aux *sels mixtes*.

On les dissout l'hiver de manière à avoir une solution marquant 30° Baumé à la température de 30°.

Il faut qu'il y ait un petit excès de chlorure de sodium par rapport à la théorie exprimée par l'équation :

$$MgSO^4 + 2NaCl = MgCl^2 + SO^4Na^2$$

(réaction indiquée par Scheele en 1787).

Cet excès se trouve presque toujours dans le sel mixte. A la température de + 2°, 85 p. 100 du sulfate de soude à dix molécules d'eau se dépose le premier et assez pur pour n'avoir besoin que d'un égouttage.

Si l'on concentrait directement l'eau de mer à 32°,5 Baumé on n'aurait pas le dépôt du sel $SO^4Na^2 + 10\,H^2O$ parce que le chlorure de potassium empêcherait la cristallisation.

Ce sulfate hydraté peut être transformé en sel anhydre, mais alors il revient trop cher (il contient 56 p. 100 de son poids d'eau).

Péchiney traite le mélange solide cristallisé de sulfate de magnésie et de chlorure de sodium à 45° dans une cuve chauffée à la vapeur. Le sulfate de soude hydraté fond dans son eau de cristallisation et se précipite seul *anhydre*.

2° *Sulfate de soude des salines de sel ignigène.* — Le schlot ou curain des salines est un mélange de sulfate de soude et de sulfate de chaux. On les sépare par lixiviation.

Les solutions de sulfate de soude marquent 25° à 26° B. ; on les fait cristalliser en hiver sous une couche de 78 millimètres d'épaisseur ; autrement, on aurait des gros cristaux que le commerce n'aime pas parce que ces gros cristaux servent quelquefois à frauder des cristaux de carbonate de soude.

3° *Sulfate de soude de Stassfurt.* — Les sels de déblai des mines de Stassfurt contiennent un mélange très complexe de sels qui laisse après lavage une solution riche en sels de potassium et un résidu contenant du chlorure de sodium et du sulfate de magnésie.

Ce résidu traité comme les sels mixtes marins donne le sel de formule $SO^4Na^2 + 10\,H^2O$.

### Production du sulfate de soude au moyen des pyrites.

Ce procédé, indiqué autrefois par Ribaucourt, a été si maladroitement v
par son auteur qui se proposait de faire du sulfate de soude et de l'oxyde de
puis de la soude caustique et du sulfate de fer, qu'il n'a pas été pris en séri
considération au moment de son invention.

Longmaid le reprit, une cinquantaine d'années plus tard, dans le but d
liser les cendres de pyrite et le breveta en Angleterre (1842 et 1844). Actu
ment, les fours à brûler le fin lui ont fait perdre de l'intérêt. Il est fondé su
équations :

$$2\,FeS^2 + 8\,NaCl + 16\,O = 4\,SO^4Na^2 + Fe^2Cl^6 + Cl^2$$

$$\text{et } 2\,FeS^2 + 8\,NaCl + 19\,O = 4\,SO^4Na^2 + Fe^2O^3 + 4\,Cl^2.$$

En présence de l'eau, on a :

$$2\,FeS^2 + 8\,NaCl + 4\,H^2O + 15\,O = 4\,SO^4Na^2 + Fe^2O^3 + 8\,HCl.$$

C'est cette méthode qui a engendré le procédé Hargreaves qui fonctio
actuellement et qui est basé sur l'équation :

$$SO^2 + O + H^2O + 2\,NaCl = SO^4Na^2 + 2\,HCl.$$

Hargreaves était un ouvrier et Robinson, son collaborateur, était un in
triel fondeur. Le premier de leurs nombreux brevets (plus de vingt) dat
6 janvier 1870.

L'appareil se compose de grands cylindres de fonte chauffés par les gaz
foyer extérieur, et disposés en batterie de six.

L'air et le gaz sulfureux les traversent de manière que le gaz le plus r
en acide sulfureux rencontre d'abord les cylindres les plus riches en sulfa
traverse à la fin le cylindre qui vient de recevoir le chlorure de sodium.

De plus, les gaz circulent de haut en bas afin d'éviter le tirage trop rapid
à leur température élevée.

Divers brevets ont été pris pour mouler le sel à introduire en fragments
que les gaz les pénètrent bien. On empêche l'adhérence à l'aide d'une co
de sel fin-fin.

Je ne puis m'étendre plus longuement sur ce procédé qui a été établi à
seille (en France) et a donné de bons résultats.

Ses avantages sont les suivants :

1° Économie d'emplacement et de produits nitrés puisqu'on ne prépare
d'acide sulfurique ;

2° Production d'un sulfate à haut titre contenant moins de fer que le sul
des cuvettes en fonte des fours ordinaires ;

3° Économie dans la main-d'œuvre ;

4° Condensation facile de l'acide chlorhydrique à cause du réfrigérant fo
de plusieurs séries de tubes de poterie de 30 à 40 centimètres de diam
intérieur et de 40 à 60 mètres de longueur suivis d'un canal commun qu
envoie à la tour de condensation.

Les inconvénients sont :

1° Le capital d'installation, double au moins de celui des usines anciennes;

2° Les frais d'entretien très grands si les manœuvres sont mal faites (travail délicat à cause de la complexité des appareils).

On peut purifier le sulfate obtenu par la chaux, mais c'est presque toujours inutile.

Le prix de revient pour les fabriques françaises est de 71 fr. 16 et 77 fr. 42 pour 1000 kilogrammes, et pour les usines anglaises, de 63 fr. 16 et 57 fr. 18.

## Production du sulfate de soude par l'acide sulfurique et le sel marin.

A température ordinaire on a :

$$NaCl + SO^4H^2 = SO^4H.Na + HCl.$$

Cette réaction est achevée sans trop chauffer dans une partie du four appelée la *cuvette* (1re sole).

Dans la partie fortement chauffée qu'on appelle la *calcine* (2e sole), on a:

$$NaHSO^4 + NaCl = SO^4Na^2 + HCl.$$

En réalité, la deuxième partie commence déjà dans la première et on a dans la cuvette 65 à 70 p. 100 de l'acide chlorhydrique total produit.

Il faut un acide sulfurique à 59° ou 60° Baumé.

Au-dessous de 56°, la condensation de l'acide chlorhydrique serait difficile et les appareils en fonte seraient attaqués.

Il n'y a que dans le cas où on fait la réaction sur une *même sole* fortement chauffée qu'on doit prendre de l'acide à 53°-54° afin que l'action ne soit pas trop vive.

Si l'acide marquait plus que 60° Baumé, la matière se prendrait en masse et l'acide pénétrerait difficilement la masse.

Il faut mettre un petit excès d'acide sulfurique qui dépend des appareils par rapport à la formule :

$$2\,NaCl + SO^4H^2 = SO^4Na^2 + 2\,HCl,$$

à moins qu'on veuille avoir un acide chlorhydrique exempt d'acide sulfurique.

L'acide chlorhydrique contient l'arsenic de l'acide sulfurique employé.

Si cet acide contient du fer, le sulfate de soude en renferme et il est mauvais pour faire les verres blancs.

On emploie, comme appareils, des cylindres de fonte; on emploie aussi des fours formés d'une cuvette de plomb, où commence l'attaque, et d'un compartiment en briques où la masse arrive à la température de fusion. Ces fours sont appelés des *bastringues*.

On a construit des fours à moufle établis de façon que les gaz du foyer ne puissent pas se mélanger au gaz chlorhydrique dégagé sur la calcine et qu'on puisse obtenir ainsi une condensation plus facile.

On se sert aussi des fours dans lesquels la cuvette est en *fonte* au lieu d'
en plomb, ce qui permet de chauffer davantage et d'activer l'opération, n
le sulfate produit est moins exempt de fer.

Les fours à réverbère chauffés au coke ou au gaz ont été employés.

Enfin, on donne souvent la préférence aux fours mécaniques.

Voyons à dire deux mots de comparaison entre ces divers systèmes.

Les cuvettes en plomb ne sont plus employées que pour la cristallerie pa
qu'avec elles seulement on peut avoir un sel contenant seulement
à 30 cent-millièmes de fer, tandis qu'avec la cuvette en fonte on a au m
110 à 120 cent-millièmes.

Autrement, l'inconvénient de les chauffer de trop (même avec la chaleur
due des calcines) et celui de les déchirer avec le ringard qui sert au brassag
la masse les ont fait abandonner.

Avec les cuvettes en fonte, on peut traiter par four et par vingt-quatre he
de 5000 kilos à 8000 kilogrammes environ, bien qu'il y ait de grandes va
tions dans les quantités traitées.

Ainsi, on opère sur 1500 kilogrammes dans l'usine belge de M. Chand
et 12000 kilogrammes dans une usine du Lancashire.

Examinons les avantages et les inconvénients respectifs des fours à mou
et de ceux à réverbère.

Les fours à moufles présentent les avantages suivants sur ceux à ré
bère :

1° Meilleure condensation et plus grande concentration de l'acide obtenu ;

2° Économie d'acide sulfurique ;

3° Emploi du charbon et non de coke ;

4° Économie dans l'installation des appareils condenseurs.

Les fours à réverbère présentent sur ceux à moufles les avantages qu
peut résumer ainsi :

1° Plus forte production de sulfate dans un temps donné ;

2° Économie de construction et d'entretien des fours ;

3° Économie de main-d'œuvre.

Enfin, les fours mécaniques sont précieux parce qu'ils rendent inut
l'habileté de l'ouvrier, et qu'ils procurent une grande économie de la ma
d'œuvre.

Étudions maintenant le travail de l'ouvrier dans les fours à cuvette, pui
maniement des fours mécaniques.

1° *Travail avec les fours à cuvette.* — Lorsque l'ouvrier a vidé la cuve
il doit la nettoyer en détachant soigneusement les croûtes adhérentes
auraient les inconvénients des incrustations dans les chaudières (coups de
surchauffe, refroidissement brusque, rupture, etc.).

Il faut laisser ensuite refroidir un peu pour ne pas mettre la charge hum
sur une sole trop chaude.

On charge à la pelle ou par une trémie.

Une charge est de 400 kilogrammes de sel (et l'opération dure deux
trois heures) ou de 700 kilogrammes (et l'opération dure quatre heur
Ordinairement, on prend 400 kilogrammes pour les fours à réverbè
700 kilogrammes pour les fours à moufle.

La quantité d'acide à 60° est de 300 kilogrammes ou 167 litres pour 250 kilogrammes de sel ; suivant la commission belge de 1855, il faut :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Pour les quantités de sels suivantes : | 300 | 351 | et | 400 | |
| Les poids d'acide à 60° suivants : | 325 | 380 à 390 | et | 440 à 460 | |

Dans la pratique, on ne pèse pas l'acide, on le mesure avec un récipient gradué. Si son degré n'est pas celui correspondant à la jauge, on ajoute ou l'on retire le poids de sel qu'il faut au lieu de diluer ou de concentrer l'acide.

Pratiquement, le poids de sel à ajouter ou à retrancher ne dépasse jamais 5 kilogrammes pour 400 kilogrammes employés.

L'acide est versé sur le chlorure de sodium et sa température est de 50° à 90° afin de ne pas refroidir la cuvette en fonte.

Si l'on introduit l'acide avec le sel en même temps, il faut déterminer une aspiration dans le four pour que l'acide dégagé tout à coup ne refoule pas par l'ouvreau.

L'ouvrier brasse ensuite le mélange avec un râteau, puis le fait passer sur la calcine en s'arrangeant pour que le mélange n'attende pas dans la cuvette un temps plus long que l'indispensable.

Le mélange poussé dans la calcine doit être semi-fluide.

Sur la calcine (il y a quelquefois deux ouvriers pour la calcine à cause du feu à entretenir et du travail à surveiller), l'ouvrier brasse le mélange avec un râteau à dents pour éviter les amas ou *grappes* ; il faut éviter aussi la fusion.

La calcination est finie quand il ne se dégage plus d'acide. Avec un râteau plein on fait tomber la masse dans des wagonnets ou brouettes, ou dans une cave située au-dessous des fours.

*Travail dans les fours mécaniques.* — Le premier en date est celui de MM. Jones et Walsh, ensuite est venu celui de M. Goodmann (Voy. fig. 83).

Le brassage automatique empêche l'effervescence, permet de prendre un échantillon de la masse homogène et de suivre le travail, ce qui évite l'emploi d'un excès d'acide sulfurique (5 p. 100 d'économie d'acide) et ce qui rend plus facile de condenser les gaz malgré leur dilatation extrême, car les gaz du foyer chauffent la masse par le dessus, disposition qui empêche les coups de feu.

Enfin, on peut ne pas dépasser 475° au lieu de 650°, température des fours ordinaires, ce qui facilite encore la condensation, donc économie de main-d'œuvre, de charbon et d'acide, meilleure condensation ; enfin, produit plus pur.

Lunge a trouvé 0,6 p. 100 d'acide libre et 0,58 de KCl non décomposé dans un échantillon de $SO^4K^2$, et 0,2 p. 100 d'acide et 0,12 p. 100 de NaCl dans $SO^4Na^2$.

Les cuvettes de $4^m,88$ de diamètre peuvent fournir des cuites de 6 tonnes de sulfate.

On peut, au lieu d'agiter la masse par des bras de fer, faire tourner la cuvette inférieure sur un axe vertical en le munissant d'une raclette qui chasse le mélange vers les bords plus près de la flamme. C'est le système Mac-Tear (fig. 141, 142 et 143), ou l'application au sulfate de soude du four à carbonater.

Le dôme est fixe et il est relié à la cuvette par une rigole remplie de sable.

L'appareil de condensation de l'acide chlorhydrique peut être formé, à partir

de l'extrémité de la calcine, par un canal en briques de 15m,25 de longueur

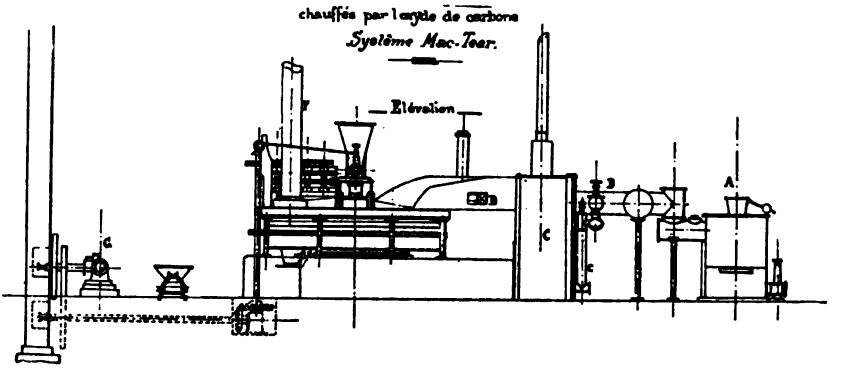



Fig. 141. — Installation de deux fours mécaniques à sulfate, système Mac-Tear.

1m,07 de hauteur et 0m,75 de largeur, immédiatement suivi d'une auge en pierre de 2m,15 de hauteur sur 1m,55 × 2m,15 de section horizontale dans

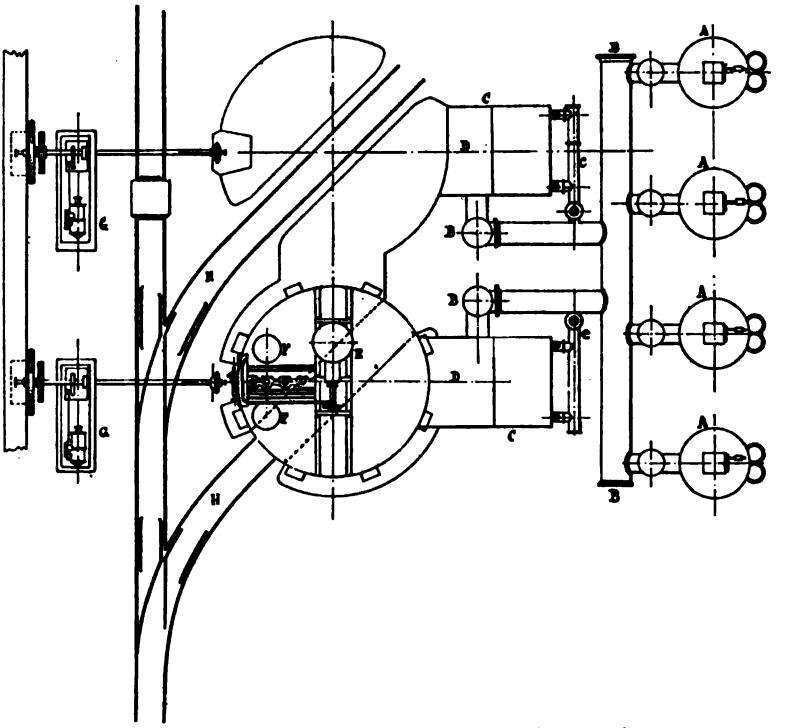


Fig. 142. Plan. — AAAA, gazogènes; BB, tuyaux de gaz; CC, appareils pour chauffer l'air nécessaire à la combustion; cc, prises spéciales de gaz pour le chauffage de l'air; DD, chambres à combustion; EE, fours proprement dits; FF, départs des gaz acides allant aux condenseurs; GG, moteurs actionnant les fours et les agitateurs; HH, voies ferrées pour le défournement du sulfate.

laquelle on injecte une pluie fine d'eau afin de retenir les poussières entraînées )cette pluie condense 2 à 3 milligrammes d'acide chlorhydrique par mètre cube

de gaz qui traverse l'auge. A la suite de l'auge se trouve une tour de condensation ordinaire de 15m,25 de hauteur sur 2mq,14 de section.

L'acide chlorhydrique ainsi obtenu n'est pas pur. On a proposé bien des

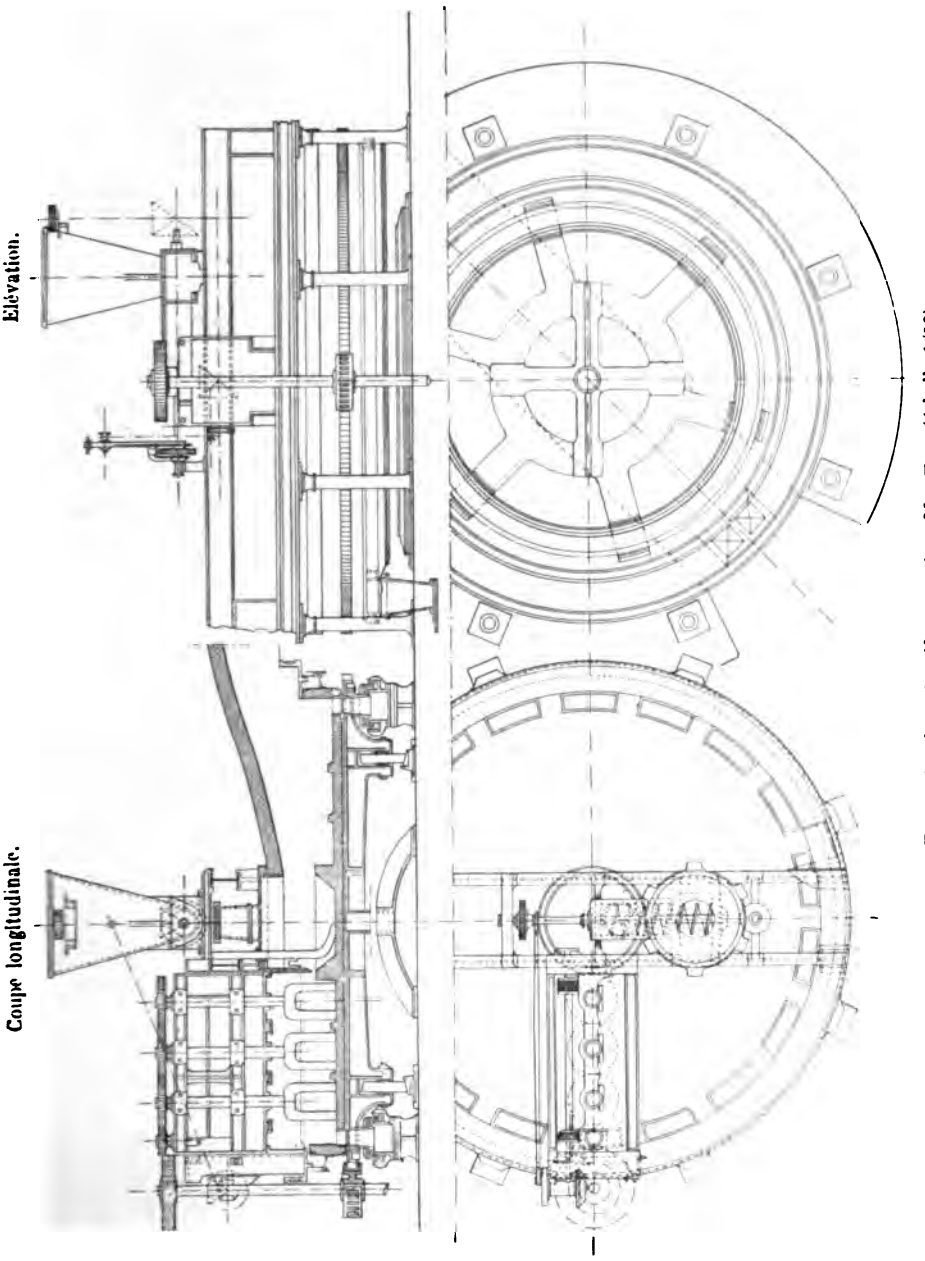



Fig. 143. — Four mécanique à sulfate, système Mac-Tear (échelle 1/50).

systèmes pour sa purification, le chlorure d'étain, l'acide sulfurique, l'hydrogène sulfuré.....; le mieux est de suivre le procédé Duflos. Il consiste à diluer l'acide jusqu'à la densité 1,123 (17° B.) puis à lui ajouter du bioxyde

de manganèse ou du chlorate de potasse, puis des lames de cuivre, à la t pérature de 30°. Ainsi, on a oxydé le gaz sulfureux, on a oxydé l'arsenic thallium, puis on a réduit le perchlorure de fer en sous-chlorure. L'a décanté n'a plus qu'à être distillé pour être pur.

Le sulfate de soude sert à fabriquer le carbonate de soude par le proc Leblanc; il est utilisé dans la fabrication des glaces, des verres, de l'outre dans la raffinerie du salpêtre, dans la préparation de nombreux produits miques, et aussi dans la thérapeutique.

Enfin, j'ai dit qu'on pouvait avoir du sulfate de soude par l'action d'un a sur un sel de soude. Ce n'est pas seulement le chlorure de sodium, mais a l'azotate de soude qui peut être employé. C'est la préparation de l'a nitrique. Mais alors le sulfate obtenu est un bisulfate sans emploi dans dustrie tel quel. On le mêle avec du chlorure de sodium auquel il apporte son excès d'acide sulfurique, de sorte qu'il en faut moins mettre pour tr former le chlorure en sulfate.

Comme *petites sources* du sulfate de soude en cristaux citons : la neutral tion des eaux acides par les eaux alcalines utilisées dans certaines industr l'épuration des huiles de goudron, la préparation des acides sufoconjugués (d on neutralise l'excès d'acide par le carbonate de soude) et la fusion alcaline l'alizarine ou de la résorcine dont l'excès de base est neutralisé par l'ac sulfurique.

On peut encore préparer le sulfate de soude
par :

$$NaCl + SO^4Ca \text{ (voie sèche Dundonald)},$$

par :

$$NaCl + SO^4Ca + CO^3Mg + Aq \text{ (Wilson 1838)},$$

par :

Sulfate d'Am (144p) + NaCl (117p) + $H^2O$ chaude. Il y a double décom sition ; c'est un procédé encore employé de nos jours par quelques-uns.

Je rappellerai le brevet Pelouze et Kuhlmann de 1850. La réaction est celle

$$Al^2(SO^4)^3 + 6\,NaCl + 3\,H^2O = 3\,SO^4Na^2 + Al^2O^3 + 6\,HCl$$

(réaction incomplète).

En teinturerie ou obtient aussi $SO^4Na^2$ en fabriquant $Al^2Cl^6$ :

$$Al^2(SO^4)^3 + 6\,NaCl = 3\,SO^4Na^2 + Al^2Cl^6.$$

On a aussi employé la réaction :

$$2.(FeSO^4) + 4\,NaCl + O^2 = 2\,SO^4Na^2 + Fe^2O^3 + 4\,Cl$$

(*au rouge*)

ou :

$$Fe^2(SO^4)^3 + 6\,NaCl + 3\,H^2O = 3\,SO^4Na^2 + Fe^2O^3 + 6\,HCl.$$

C'est le procédé du citoyen Athénas (1793), repris par Berzelius, Wilson (183 Herran (1867), Macfarlane, Persoz et Kuhlmann (1850), etc.

Le sulfate de fer se fait *en grillant* des pyrites avec du sel marin. Il ser onéreux de le préparer d'avance.

La réaction :

$$SO^4Cu + 2\,NaCl = SO^4Na^2 + CuCl^2.$$

se fait dans le grillage chlorurant des pyrites cuivreuses, mais n'est pas pratiquée en grand.

La réaction correspondante avec le sulfate de zinc est bonne seulement si l'on se propose de préparer $ZnCl^2$.

On a encore préparé du sulfate de soude par le sulfate de manganèse $SO^4Mn$ et NaCl [brevet Barrow, 1856 (25 février)]. Ce n'est pas pratique.

On est parti du sulfate de plomb $PbSO^4$ ; c'est le procédé Margueritte, 1855. Les équations sont :

$$2\,NaCl + PbSO^4 = SO^4Na^2 + PbCl^2$$
$$PbCl^2 + MgSO^4 = PbSO^4 + MgCl^2$$
$$\text{(ou } CaSO^4\text{)} \qquad \text{(ou } CaCl^2\text{)}$$

On doit séparer par l'eau ; alors on n'a pas de sulfate de soude anhydre et puis le plomb est coûteux, et il faut dépenser beaucoup de charbon.

Je ne parlerai que des propriétés du sulfate de soude utilisables dans l'industrie.

Le *sel anhydre* s'obtient :

I. Par efflorescence du sel cristallisé hydraté ; alors le sel anhydre est *une poudre*.

II. Lorsque le sel cristallise en solution soit avec un excès d'alcali, soit lorsque la solution saturée à + 33° est chauffée à + 40°.

Alors le sel *anhydre est cristallisé*.

On a dans ce cas des octaèdres orthorhombiques semblables à la thénardite naturelle ($SO^4Na^2$) et isomorphes du sulfate d'argent $SO^4Ag^2$.

Le sulfate de soude fond à 861° (Carnelley).

Avec le charbon il donne du sulfure de sodium :

$$7\,SO^2(ONa)^2 + 13\,C = 3\,Na^2S + 2\,Na^2S^2 + 2\,CO(ONa)^2 + 11\,CO^2.$$

Lorsqu'on chauffe $SO^4Na^2$ avec $CO^3Ca$, il n'y a pas de décomposition double (Scheurer-Kestner et Kolb).

Ce fait est important pour la fabrication de la soude.

Avec $Al^2O^3$ le sulfate de soude n'est pas attaqué, à moins que l'eau et le charbon soient présents. Alors on a un aluminate de soude.

Avec la silice et le charbon on a un silicate de soude.

Le sulfate de soude en solution n'est que partiellement décomposé par la chaux même sans pression. De 2 à 20 atmosphères la quantité de $SO^4Na^2$ décomposée par $Ca(OH)^2$ n'est que 75 à 80 p. 100 (Tessié du Motay).

Si on dissout $SO^4Na^2$ dans l'eau à $t^\circ \geqq 21°,5$, il se produit un dégagement de chaleur.

Si $t^\circ = +\,3°$, il y a production de froid.

Si une solution cristallise par évaporation à l'air libre, on a des cristaux du sel hydraté $SO^4Na^2 + 10\,H^2O$.

Si $t^\circ \geqq 33°$, on a $SO^4Na^2$.

Si la solution est saturée ou sursaturée et que $t^o$ soit voisin de + 5°, $SO^4Na^2 + 7\,H^2O$.

Le maximum de solubilité est + 17° pour le sel anhydre; il a lieu à + pour le sel + $7\,H^2O$ et à + 33° pour le sel à + $10\,H^2O$.

Le sulfate de soude est insoluble dans l'alcool (sauf addition d'acide s rique). Le *sulfate de soude* est soluble dans *la glycérine*.

Lorsqu'on fait cristalliser une solution en l'agitant légèrement, on a prismes aiguillés rappelant le sel d'Epsom ($SO^4Mg + 7\,H^2O$) et vendu quel fois par les salines de l'Est sous le nom de sel d'Epsom de Lorraine.

On connaît :

Le bisulfate trisodique clinorhombique $(SO^4)^2Na^3H$ non déliquescent q dépose le premier lorsqu'on refait cristalliser une solution à demi sat de $SO^4NaH$.

Le bisulfate $SO^4NaH$ s'obtient en chauffant une molécule de NaCl une de $SO^4H^2$; ou bien en chauffant 10 parties de $SO^4Na^2$ avec 7 pa de $SO^4H^2$.

Si on fait cristalliser à 50°, on a $SO^4NaH$ anhydre en longs prismes triclini Sous une forte chaleur, $SO^4NaH$ perd une molécule d'eau en devenant p sulfate :

$$\begin{matrix} SO^2 \begin{cases} ONa \\ O \end{cases} \\ SO^2 \begin{cases} O \\ ONa \end{cases} \end{matrix} = (SO^3)^2Na^2O$$

cela au rouge sombre.

Au *rouge*, il perd la moitié de son acide en donnant de l'acide sulfu fumant (dans lequel on trouve presque toujours ce pyrosulfate).

Une solution de bisulfate abandonnée à elle-même laisse déposer des cris dont la composition est : $SO^4NaH + H^2O$, clinorhombiques.

La thénardite naturelle a pour formule $SO^4Na^2$. La *bladite*, la *löweit reussine*, l'*astrakanite* sont des sulfates de soude contenant du manganè du magnésium en proportions variables.

La *glaubérite* est le sulfate double de soude et de chaux en prismes cl rhombiques. Les sels des eaux de mer et les sels des lacs d'Arax contiennen sulfate de soude.

## FABRICATION DU CARBONATE DE SOUDE

Le carbonate de soude anhydre $CO^3Na^2$ fond à 814° et ne perd 1,75 p. 10 son poids qu'au rouge blanc du chalumeau aerhydrique.

Un courant de vapeur d'eau lancé dans le carbonate en fusion donne d soude caustique et du $CO^2$ qui se dégage. Avec du charbon en excès au r blanc, on a $CO^2 + Na$; à 275° le soufre le transforme en sulfure et hyposu de soude.

Le carbonate de soude se dissout dans l'eau avec dégagement de cha pour donner plusieurs hydrates :

1° $CO^3Na^2,H^2O$

quand une solution cristallise à $t° > 30°$ ou quand un carbonate plus hydraté se délite à $t° > 37°,5$.

2° $CO^3Na^2\,2\,H^2O$ (Thomsen)

lorsqu'on fond $CO^3Na^2 + 10\,H^2O$ quelque temps dans son eau de cristallisation. Instable, devient le précédent.

3° $CO^3Na^2\,3\,H^2O$

signalé par Schickendantz comme efflorescences naturelles, sur les bords des fleuves des Cordillères.

4° $CO^3Na^2\,5\,H^2O$

par efflorescence des cristaux à $10\,H^2O$ à $t° = 12°$.

5° $6\,H^2O$. Mitscherlich laissait une solution de sulfure de sodium à l'air. Elle donnait $CO^3Na^2\,6\,H^2O$.

6° $CO^3Na^2\,7\,H^2O$

par cristallisation de la solution de carbonate en vase clos. Il est dimorphe : rhomboédrique à $t° > 10°$; orthorhombique à $t° < 10°$.

7° $CO^3Na^2\,8\,H^2O$

discuté; c'est un mélange.

8° $CO^3Na^2\,9\,H^2O$

si une solution de carbonate cristallise entre 30° et 40° en présence de bicarbonate précipité.

9° $CO^3Na^2\,10\,H^2O$.

C'est le carbonate industriel.

Prismes rhomboïdaux; densité 1,42 à 1,47; fond à 34° dans son eau de cristallisation.

10° $CO^3Na^2\,15\,H^2O$

par cristallisation d'une solution saturée maintenue à $t° \leq 20°$.

Le carbonate de soude anhydre se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur; $CO^3Na^2 + 10\,H^2O$ se dissout avec refroidissement.

Le maximum de solubilité est 38° (Loewel) ou 34° (différents auteurs); la solution saturée bout à 105-106°.

## Soude naturelle.

1° On trouve le sel $CO^3Na^2,H^2O$ sur les bords des lacs d'Égypte. C'est le *natron*. On y rencontre aussi le *trona* :

$$(CO^3)^3Na^4H^2 + 3\,H^2O.$$

Dans l'Amérique du Sud on signale un carbonate hydraté désigné sous le nom d'*urao* par Boussingault et renfermant des aiguilles en forme de clous (*clavos*) de formule :

$$CaCO^3 + Na^2CO^3 + 5\,H^2O.$$

C'est la *Gay-Lussite*.

En Hongrie, existe une terre, le szekso, qui renferme de 6 à 15 p. 100 carbonate de soude que l'on extrait par lavages.

Les sources de Karlsbad pourraient produire par an 6685 tonnes de carbonate et 10285 tonnes de sulfate de soude.

2° Les cendres des végétaux terrestres contiennent du carbonate de potasse; celles des végétaux des bords de la mer renferment du carbonate de soude; enfin, celles des plantes qui croissent au sein de la mer sont plus riches en sels de potasse qu'en sels de soude. Les plantes qui produisent les sels de soude appartiennent presque toutes à la famille des Atriplicées.

On les brûle après dessiccation au soleil dans des fosses profondes de 1 mètre, longues de 3 à 4 mètres, larges de 1 mètre, creusées dans un sol bien sec. On brasse le mélange. Le résidu divisé en gros fragments est le carbonate de soude.

Les soudes d'Espagne sont les plus estimées. La première qualité s'appelle barille douce, elle contient 25 p. 100 de carbonate de soude; la deuxième barille mélangée, et la troisième la bourde.

## Fabrication de la soude par le procédé Leblanc.

Je passerai rapidement sur l'historique. On trouve décrite dans l'Ancien Testament, sous le nom de *Neter*, une substance qui servait au nettoyage et faisait effervescence avec le vinaigre: c'est le carbonate de soude.

Les Grecs l'appelaient νιτρον, les Romains *nitrum*, les arabes *nitrun* aussi Kali ou *alcali*. *Soda* se trouve dans les livres de Geber.

La soude a été étudiée par Du Hamel (1736) qui la préparait par l'action du sulfate de soude sur le soufre et le vinaigre à la température de calcination; Malherbe (1777) qui, associé avec Athénas, donna (1779) un procédé qui marcha quelque temps, puis par Brian Higgins (1781) en Angleterre. Tous partent du sulfate de soude.

En 1782, Guyton de Morveau et Carny firent une entreprise sans succès pour étudier plusieurs procédés de fabrication qui ne réussirent pas.

Enfin, en 1789, Nicolas Leblanc proposa au duc d'Orléans une méthode qui fut jugée bonne par d'Arcet, professeur au Collège de France, et par Dizé préparateur qui fut associé à Leblanc, au duc d'Orléans et à Henri S (administrateur du duc) le 12 février 1790 par un acte fait à Londres devant Jacques Lutherland, notaire. Je n'insiste pas sur le désintéressement et la malheureuse de Leblanc. J'exposerai son procédé avec quelque détail.

Les matières premières sont le sulfate de soude, le carbonate de chaux et charbon.

L'expérience prouve qu'il est bon de se servir du sulfate de soude préparé depuis deux ou trois jours; il se délite partiellement et devient plus friable ai

Le calcaire employé doit être exempt de silice, d'alumine et d'oxyde de qui forment des silicates insolubles; la magnésie est nuisible d'après l'expérience. La craie vaut mieux que le calcaire, le calcaire d'eau douce doit être préféré à celui d'eau de mer.

Il faut tenir compte de l'eau du calcaire qui peut en retenir 20 p. 100 au plus mais qui en contient souvent 2 à 3 p. 100.

Le charbon doit contenir aussi peu de cendres que possible, puisque la silice, l'alumine et l'oxyde de fer sont nuisibles.

Il doit aussi renfermer le moins possible d'azote, parce que cet élément forme du ferrocyanure de sodium qui se décompose en partie en donnant de l'oxyde de fer. Le soufre ne nuit pas, quoi qu'on ait pu dire, lorsque sa proportion ne dépasse pas 1,5 p. 100.

Faut-il prendre des charbons gras ou des charbons maigres ?

C'est une question controversée et par conséquent peu importante :

Les charbons gras perdent d'abord des produits volatils qui ne sont pas utilisés, mais ils laissent un coke poreux qui présente beaucoup de surface aux réactions ;

Les houilles maigres donnent des réactions plus lentes et plus régulières et permettent de moins élever la température. Il y a donc des avantages des deux côtés.

Leblanc indiquait comme proportions :

| | |
|---|---|
| Sulfate de soude anhydre | 100 parties. |
| Craie | 100 — |
| Charbon de bois | 50 — |

La théorie admise conduirait aux proportions :

$$5\,Na^2SO^4, 7\,CO^3Ca + 12\,C,$$

ce qui donnerait :

100,0
98,7
et 20,3 dont il faut forcément un excès.

Parlons maintenant des fours. Je n'insisterai guère sur les fours de modèle ancien dans lesquels le travail de brassage devait être fait par des ouvriers robustes, mais, il est vrai, peu intelligents.

Le four Leblanc fut perfectionné par Payen qui diminua le foyer et augmenta la sole, et modifié par Pelouze et Frémy d'une manière peut-être peu heureuse.

Avec le four à main on fait des cuites de 250 à 265 kilogrammes de sulfate de soude (les autres substances étant en proportions relatives) ; on chauffe d'abord assez peu pour que la matière se sèche et s'agglomère, puis plus fort. Dès que la masse est bien fluide, on brasse énergiquement et on défourne, après deux heures environ, lorsque la matière devient pâteuse. Elle est reçue par un chariot amené par l'ouvrier servant. Elle doit être couverte de petites flammèches jaunes, en anglais *candles* (quoi qu'en ait dit le Comité du salut public dans son rapport), pendant quelques minutes. Si la cuite est tirée trop tôt (*cuite tirée verte*) il y a un peu de perte de soude.

On a remarqué que l'addition de sulfate de soude jeté à la fin de l'opération empêchait la formation de cyanure et par suite de ferrocyanure qui colore les sels de soude.

La réaction serait :

$$SO^4Na^2 + (CAzNa)^2 = Na^2S + CO^3Na^2 + CO + Az^2.$$

C'est le brevet Péchinez. M. Weldon ajoute après et en plus un peu de craie en poudre qui transforme le sulfure en carbonate et M. Mac Tear fait de même, afin de laisser un peu de chaux non décomposée qui facilite le lessivage. Cette double

addition est excellente, mais ne laisse-t-elle pas un peu de sulfate inattaq dans le carbonate dont il embellit d'ailleurs les cristaux? On l'a préten

On compte qu'il faut 87 kilogrammes de charbon employé pour 100 ki grammes de sulfate décomposé.

On a employé avec succès des fours tournants formés d'une sorte tonneau énorme tournant autour de son axe horizontal et parcouru par flammes d'un foyer latéral (fig. 144 à 148).

On y verse le mélange composé de :

| | |
|---|---|
| Sulfate | 100 parties. |
| Calcaire | 78,66 |
| Charbon | 42,00 |
| Chaux | 6,24 |

On fait tourner lentement jusqu'à ce que le sulfate commence à fond ensuite rapidement jusqu'à production des flammes jaunes. Puis on arrêt cylindre, on ouvre le trou d'homme, on jette la chaux (avec ou sans cendr on fait tourner cinq minutes et on vide le four dans une série de wagonn qu'on amène successivement sous le trou de coulée. On met moins de calca que Leblanc parce que la perte de soude au lessivage est proportionnell l'excès de calcaire.

Le prix de revient pour une tonne de soude brute est de 68 fr. 72 (usine Plan d'Aren en 1878).

**Théorie de la fabrication de la soude.** — La première explication est Dumas en 1830. S'il se faisait, disait-il, la réaction suivante :

$$SO^4Na^2 + CO^3Ca = CO^3Na^2 + SO^4Ca$$

dans le four, on aurait la double décomposition inverse dans le lessiva Aussi on ajoute du charbon qui donne :

$$SO^4Ca + 4\,C = CaS + 4\,CO.$$

Ainsi le sulfate de calcium détruit ne peut plus réagir, mais au lessivage aurait :

$$CO^3Na^2 + CaS = Na^2S + CO^3Ca \text{ (calcaire régénéré).}$$

Comme cela n'a pas lieu, c'est qu'on a :

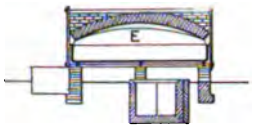
$$2\,SO^4Na^2 + 3\,CO^3Ca + 9\,C = 2\,CO^3Na^2 + CaO\,2\,CaS + 10\,CO.$$

C'est ce qui expliquerait pourquoi il faut faire intervenir la troisiè molécule de carbonate de chaux dans la réaction, l'oxysulfure insoluble pouvant pas réagir sur le carbonate de soude. La preuve donnée par Du de l'existence de l'oxysulfure est que le sulfure de calcium donne avec carbonate de soude la *double décomposition*, et que si on ajoute de la cha elle ne se fait pas. Donc, il s'est formé un composé $CaO + CaS$ qui n'a réagir (à cause de son insolubilité).

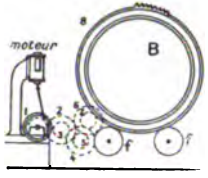
M. Gossage, en 1861, a montré que le *monosulfure* de Ca est insoluble et fait pas la double décomposition avec le carbonate de soude, mais que polysulfure est soluble et fait cette décomposition. La chaux en excès empê donc simplement la formation de polysulfure. La formule est :

$$2\,SO^4Na^2 + 3\,CO^3Ca + 9\,C = (CO^3Na^2)^2 + 2\,CaS + CaO + 10\,CO.$$

Coupe verticale CD.




Transmission au tambour.



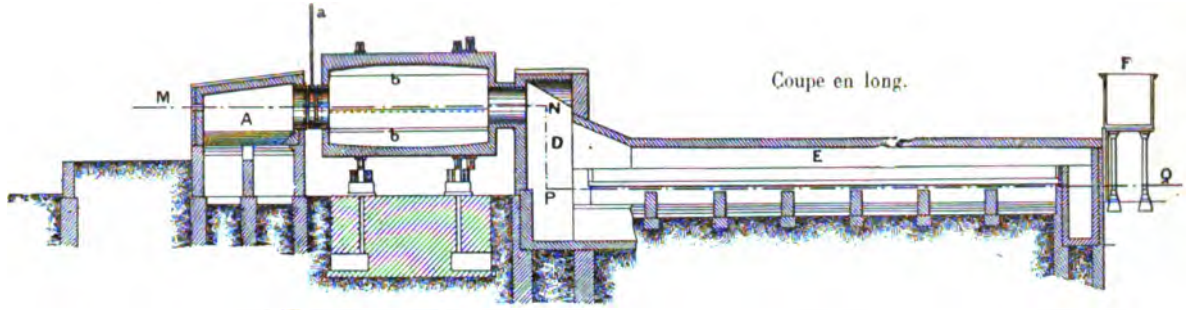

*f*. Galets de roulement.

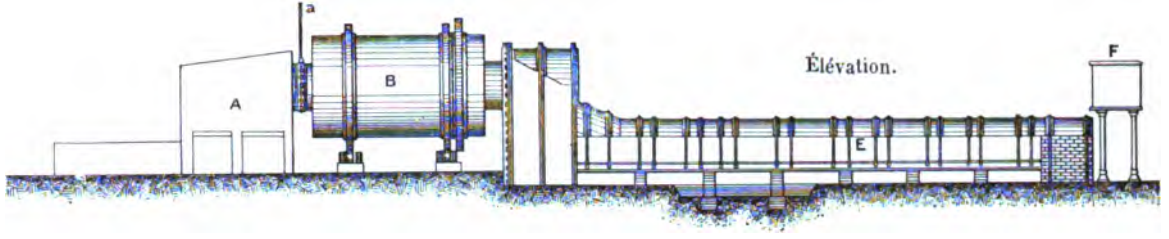
***Trains d'engrenage.***

Grande vitesse, 1. 2. 6. 7. 8.
Petite vitesse, 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8.

***Nombre de tours.***

Grande vitesse, 3 tours par minute.
Petite vitesse, 1 tour par minute.



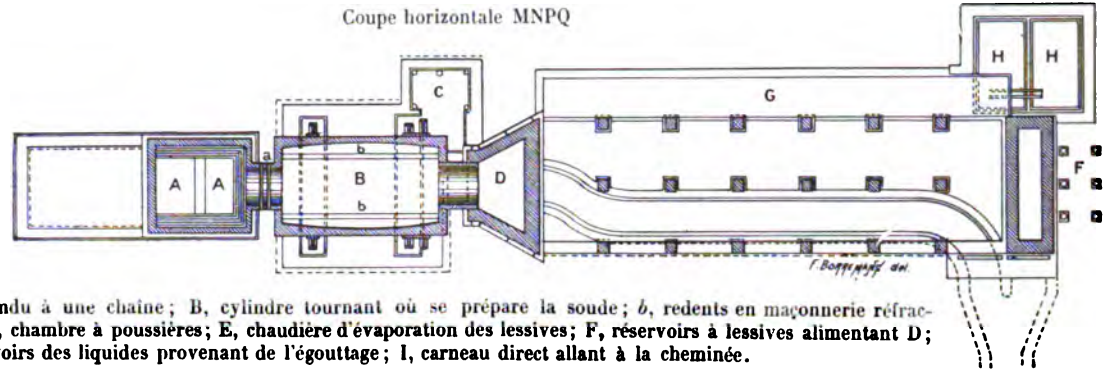




Fig. 144 à 148. — Four tournant dit Revolver pour la fabrication de la soude. — AA, foyers; *a*, anneau mobile suspendu à une chaîne; B, cylindre tournant où se prépare la soude; *b*, redents en maçonnerie réfractaire; C, emplacement du moteur; D, chambre à poussières; E, chaudière d'évaporation des lessives; F, réservoirs à lessives alimentant D; G, égouttoir à sel pêché; HH, réservoirs des liquides provenant de l'égouttage; I, carneau direct allant à la cheminée.

Ce qui semble démontrer que la troisième molécule CaO n'agit pas p donner l'oxysulfure, c'est qu'elle n'est plus totalement nécessaire dans les fo tournants où le brassage est mieux fait (Mac Tear).

Enfin, Scheurer-Kestner a donné la théorie universellement admise aujo d'hui ; il a montré que le sulfure de calcium est soluble à 12°,6 dans 12 500 son poids d'eau et qu'il ne se produit pas d'oxyde de carbone dans la réduct du sulfate de soude. On aurait, d'après ce savant :

$$\text{Première phase : } SO^4Na^2 + 2C = Na^2S + 2CO^2;$$
$$\text{Deuxième phase : } Na^2S + CO^3Ca = CO^3Na^2 + CaS;$$
$$\text{Troisième phase : } CO^3Ca + C = CaO + 2CO.$$

Seulement, la troisième réaction n'a pas lieu dans les fours tournan et, d'une manière générale, on peut dire que les deux premières se font sim tanément, car on n'obtient pas plus de sulfure de sodium si l'on arr l'opération au début.

D'après Kolb, on n'a pas plus de 1 p. 100 de sulfure de sodium.

*Lessivage de la soude brute.* — Les opérations chimiques qui ont tenda à se faire lorsqu'on lessive les pains de soude brute sont :

1° Action de $CaO^2H^2$ sur $CO^3Na^2$ avec production de NaOH et de $CO^4Ca$ ; c d'autant plus que la température de l'eau est plus haute ;

2° Action de CaS sur $CO^3Na^2$ avec production de $Na^2S$ et $CO^3Ca$ ; c d'autant plus que le lessivage est plus long ;

3° Perte de $CO^3Na^2$ d'autant plus considérable que $CO^3Ca$ était plus abonda à cause de la formation de Gay-Lussite qui se précipite (Scheurer-Kestner)

On voit donc qu'il y a une difficulté réelle, puisqu'il faut laver à chaud p aller vite et ne pas laver trop à chaud.

Dans la pratique on lave méthodiquement à 35°-40° les blocs préalablem délités par un séjour de trois à cinq jours à l'air (CaO devient $CaH^2O^2$ et masse est alors facile à laver).

La première cuve où l'eau arrive contient les blocs déjà lessivés dans autres cuves, de manière à ce que les dernières dans lesquelles l'eau arr soient les premières dans lesquelles on met les pains à lessiver (fig. 149 à 15

Les liquides de lavage s'appellent des *lessives* ; les résidus solides qui rest au fond des bacs sont les *marcs* ou *charrées* de soude. Voyons ce q deviennent les lessives.

Elles sont colorées en vert par la présence d'un sulfure double de soude de fer qui, à l'air, donne un dépôt noir de sulfure de fer et laisse le sulfure sodium en solution.

On cherche à détruire dans les lessives les ferrocyanures et les sulfures q jaunissent les produits fabriqués.

1° *Destruction des ferrocyanures.* — On carbonate d'abord les lessiv pour précipiter la silice et l'alumine, puis on caustifie légèrement par la cha en petite quantité et on fait passer la lessive dans des serpentins chauf à 195°, ce qui détruit les ferrocyanures en précipitant le fer à l'état de sulfure d'oxyde qui se sépareraient mal si on n'avait pas pris ces précautions préalabl (brevet 1881 Carey, Gaskell et Hurter).

2° *Désulfuration*. — On peut ou bien oxyder les lessives par la vapeur d'eau en présence du peroxyde de manganèse (Hargreaves, Pauli et Scheurer-Kestner) ou bien carbonater la lessive par de l'acide carbonique provenant de la calcination du calcaire ou de la combustion du coke. La silice et l'alumine se précipitent en entraînant le fer, et, de plus, la soude est transformée en carbonate de soude.

On peut aussi désulfurer par addition de chaux vive.

Le traitement ultérieur des lessives est très différent selon qu'on veut obtenir des sels de soude riches en alcali ou riches en carbonate.

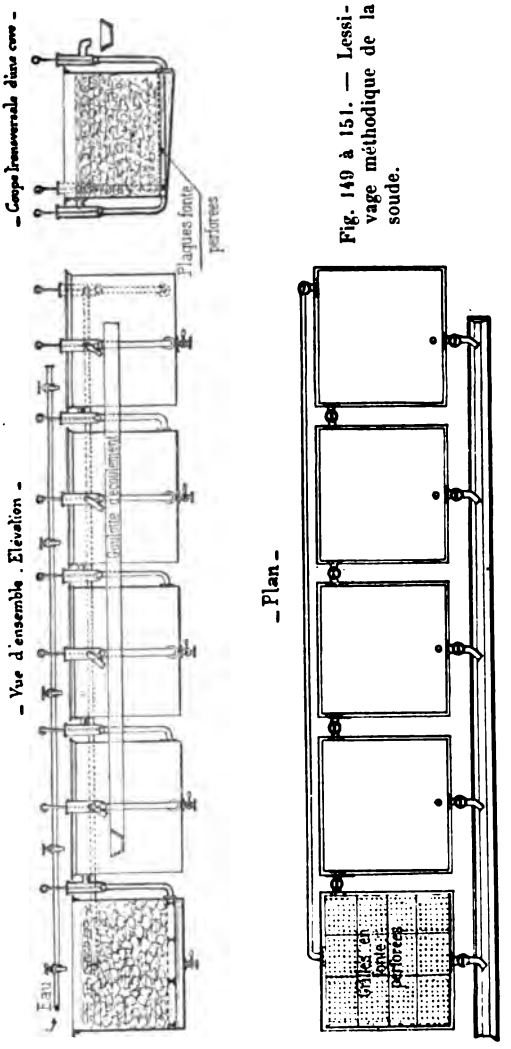



Fig. 149 à 151. — Lessivage méthodique de la soude.

**Préparation des sels de soude caustiques.** — On évapore dans des bassins de tôle des lessives jusqu'à 33° à 34° Baumé sans que la température atteigne celle de l'ébullition afin de ne pas colorer les lessives; les bassins sont sur des fours. Puis, on fait arriver les lessives concentrées sur la sole des fours déjà garnie de sels de soude solides, et l'ouvrier casse la croûte rougeâtre qui se forme à la surface.

Il ne faut pas fondre le sel.

Le produit sec ainsi obtenu renferme 10 à 20 p. 100 de soude caustique. Il est souillé de sulfate, de sulfite, d'aluminate et de silicate de fer et de très petites quantités d'oxyde de fer. Tous les huit jours on décroûte le four.

On peut obtenir des sels caustiques en concentrant des lessives non carbonatées ou en pêchant les sels qui se déposent les derniers dans l'évaporation des lessives (fig. 152 à 154); les eaux mères s'appellent les *eaux rouges*. Les premiers sels sont formés de carbonate et d'un peu de sulfate qui même se dépose avant le carbonate.

On peut calciner les sels pêchés dans des fours à sole tournante (fours Mac Tear).

**Préparation des sels de soude carbonatés.** — On calcine les sels comme

précédemment, mais en mêlant à leur solution saturée de la sciure de bois. évapore d'abord le tout (sel + sciure) à sec, puis on le calcine à 350°. On p faire la carbonatation et la calcination avec un four à deux soles (on dessè sur la sole supérieure et on calcine sur l'inférieure) ou avec un f tournant Mac Tear.

**Préparation des cristaux de soude.** — On dissout dans l'eau les sels car natés, on en fait des lessives qui doivent marquer 30 à 35° B. (on ox les sels de fer par un peu de chlorure de chaux, précaution inutile si les ont été bien calcinés).

Les liquides sont concentrés dans des réservoirs à la température de 38°, p versés dans des cristallisoirs placés dans un endroit frais. On perce la crou on renverse le cristallisoir sur un sol asphalté incliné communiquant avec fosse où viennent se réunir les eaux mères qui seront puisées et utilisées.

Les cristaux sont brisés à coups de maillet et de ciseaux et placés sur claies pour sécher (on met de côté les petits cristaux dont le commerce ne v pas). Lorsqu'ils s'effleurissent, on les enlève.

## Bicarbonate de soude.

On prépare le bicarbonate de soude en faisant agir l'acide carbonique les *cristaux de soude*.

L'acide carbonique est produit à Vichy et Hauterive par le gaz qui se dég des eaux minérales; en Angleterre, on prend celui qui résulte de l'action l'acide chlorhydrique sur le calcaire, l'appareil est analogue aux vases prod teurs de chlore; on peut prendre l'acide carbonique dégagé dans la fermentat des matières sucrées.

On fait toujours passer le gaz dans un ou plusieurs laveurs, puis sur les c taux de soude les moins purs qu'on ait, car l'eau entraîne les impuretés s'écoulant. La réaction est la suivante :

$$CO^3Na^2,\ 10\,H^2O + CO^2 = 2\,CO^3NaH + 9\,H^2O.$$

Il faut environ de six à neuf jours pour transformer 60 tonnes de crist qui donnent environ 30 tonnes de bicarbonate.

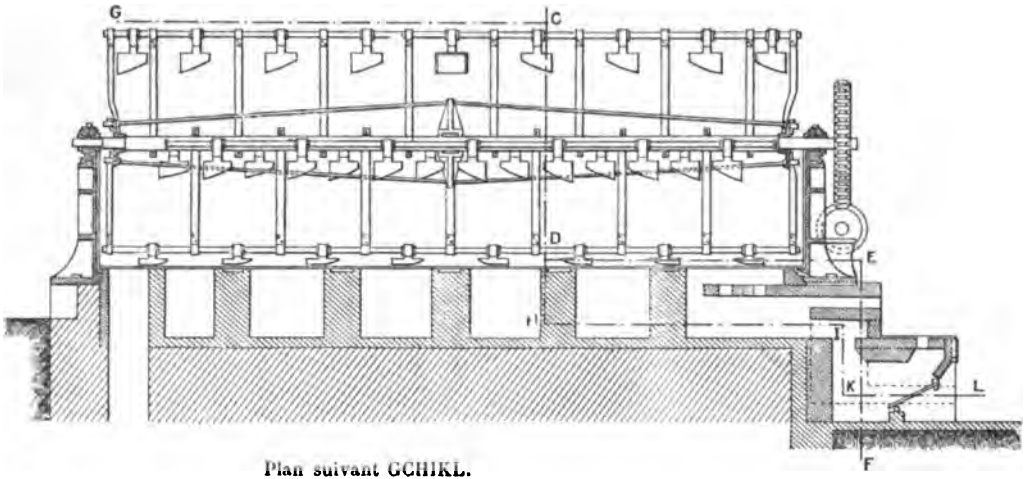
On sèche le bicarbonate en couches minces, on l'essaie au calomel, o dose l'acide carbonique.

Si le bicarbonate ne contient pas de carbonate neutre, il ne bleuit pas tournesol. De plus, en agitant ensemble 1 gramme de bicarbonate avec 0 de calomel et $1^k,5$ d'eau, le mélange ne noircit pas même après plusie heures.

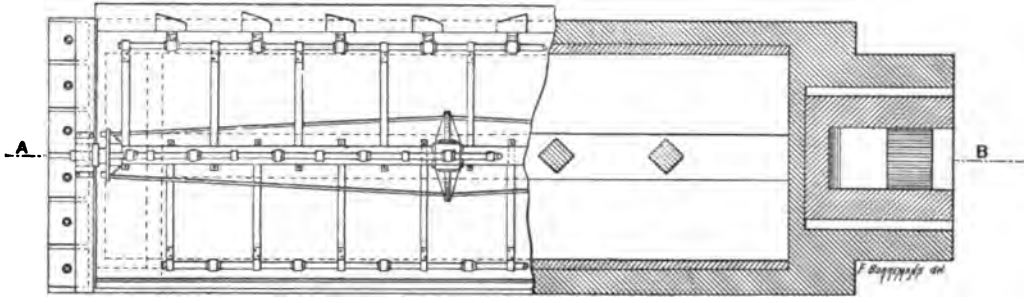
A 70°, le bicarbonate est complètement dissocié, donc il n'existe plus dessus de cette température.

Les chlorures de sodium et d'ammonium diminuent cette solubilité.

Coupe longitudinale suivant l'axe AB.




Plan suivant GCHIKL.




Coupe transversale suivant CDEF.

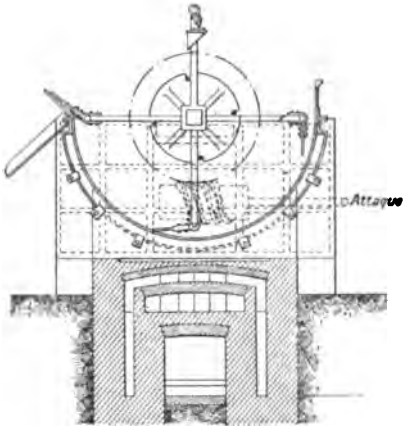


Fig. 152 à 154. — Appareil Thélen pour le pêchage mécanique des sels précipités.

## Soude caustique.

L'hydrate NaOH est le principal oxyde de sodium utilisé en grand dan arts. Le peroxyde sera examiné plus loin.

La densité de l'hydrate, ou soude caustique, varie de 2,0 à 2,13.

Une dissolution de densité 1,385 refroidie à 0° donne des cristaux de 2 N + 7 $H^2O$ d'après Hermès. La soude est déliquescente ; à + 18°, 100 pa d'eau dissolvent 60 p. 53 de soude, et, à 80°, 127 p. 02. Une solution de de 1,5 renferme 36,8 p. 100 d'oxyde $Na^2O$ et bout à 130°.

Voyons comment l'on fabrique la soude caustique.

Pour cela on force un peu la dose de calcaire dans le mélange qu'on intr dans les fours tournants.

On met :

| | | |
|---|---|---|
| $SO^4Na^2$ | 100 | parties. |
| $CO^3Ca$ | 100 à 110 | — |
| Charbon | 54 à 60 | — |

Les *lessives brutes* subissent d'abord la caustification (fig. 155). A cet on prend des lessives marquant 10° à 15° Baumé, on y trempe des panie

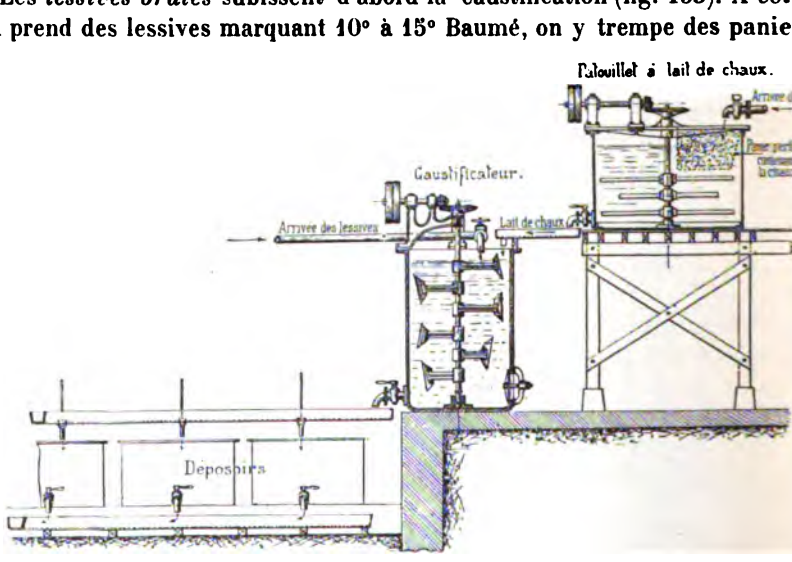



Fig. 155. — Soude caustique : caustification des lessives.

tôle contenant des morceaux de chaux et on agite le liquide par un cou d'air qui oxyde en même temps les sulfures. C'est le brevet Thomas de 185

On peut faire cette opération sous pression à la température de 140-145° prend alors des lessives à 20 ou 24° B. Après quatre heures on a des less contenant 90 p. 100 de soude caustique (Parnell).

On laisse déposer le carbonate de chaux, mêlé de Gay-Lussite (1 à 10 p. d'après Scheurer-Kestner et Jurisch).

On filtre à travers un filtre tel que la masse formée du liquide et du préc doive traverser successivement : une couche de charbon menu, puis une

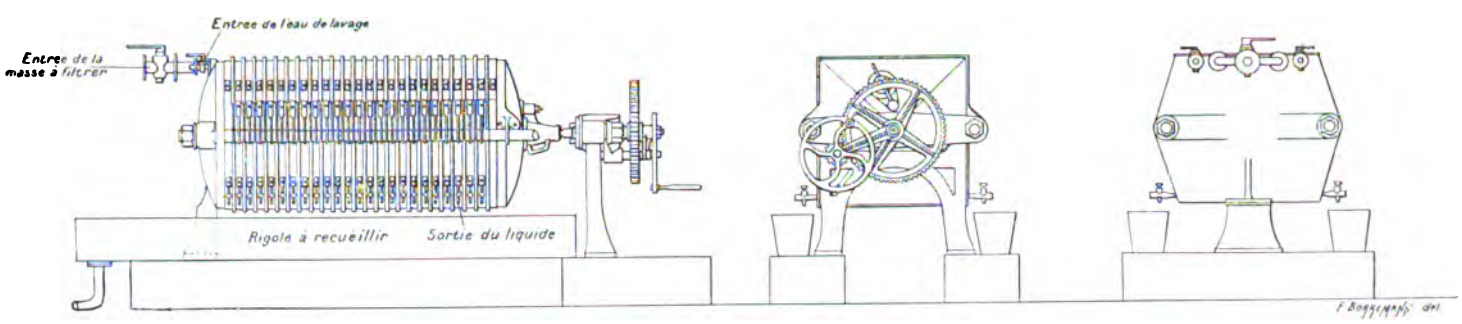



Fig. 156, 157 et 158. — Filtre-presse à cadres en bois (échelle 1/10).

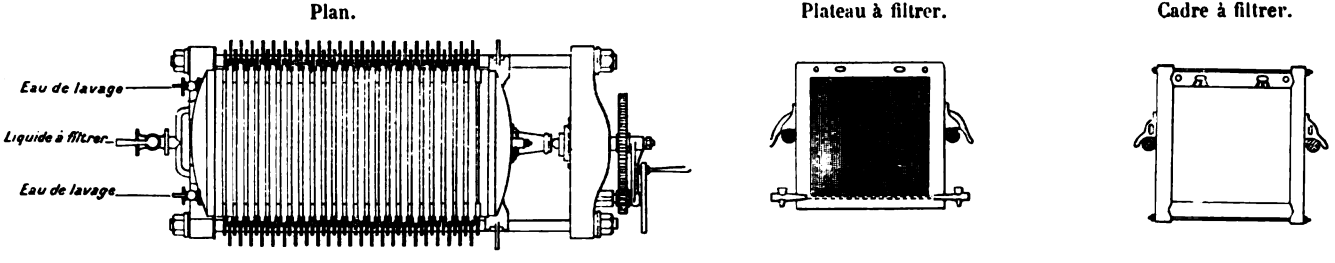



Fig. 159, 160 et 161.

perforée, du sable, du coke fin, du coke en gros morceaux, du silex, des briq posées sur champ et des barreaux de fonte placés sur le fond de l'auge pierre qui contient toutes ces couches filtrantes.

La hauteur verticale comprise entre la couche de sable fin et le fond l'auge est de $0^m,45$.

Le plus souvent à notre époque on fait cette filtration avec un filtre-pre à cadres en bois (fig. 156 à 161).

Concentration. — On clarifie le liquide filtré par le repos ; ensuite on le c centre dans des chaudières jusqu'à 22° Baumé, puis dans d'autres chaudiè (chaudières fortes) jusqu'à 38° (fig. 162 à 165). L'évaporation est faite a économie sous pression réduite.

On recueille le premier dépôt, formé surtout de sulfate et de carbonate soude. Les liquides séparés sont abandonnés à la clarification. Ils donnent deuxième dépôt contenant surtout du chlorure, du carbonate et de l'hydrate soude. Enfin, les liquides sont chauffés dans des chaudrons hémisphériq recouverts d'un couvercle en tôle suspendu à une poulie et dans lesquels verse avec une cuiller du nitrate de soude, 18 kilogrammes de nitrate p 1000 kilogrammes de soude.

On chauffe jusqu'à 300° à 360° en insufflant de l'air au fond du chaudron. coule ensuite la soude dans des tambours ou dans l'intervalle de d cylindres tournant en sens contraire et refroidis par un courant d'eau intéri La soude se solidifie immédiatement.

Abandonnée à l'air, elle s'hydrate et se transforme en cristaux de carbon hydraté

$$CO^3Na^2 + 10\,H^2O$$

qui est efflorescent.

Dans cette industrie de la soude on doit éviter les eaux calcaires autant p les chaudières que pour les lessivages. On emploie avec avantage l'épurat représenté (fig. 166).

On peut encore préparer une soude caustique impure en extrayant ce p duit des eaux mères des sels de soude ou *eaux rouges* qui contiennent be coup de carbonate de soude et de soude caustique.

On les concentre jusqu'à 39° Baumé. On laisse refroidir. On pêche les riches en sulfate et carbonate. On concentre jusqu'à 46°. A la température 140° l'hyposulfite se décompose en sulfure et sulfite. On ajoute de l'ac nitrique (120 kilogrammes par tonne de soude) et on évapore jusqu'à 56° Bau Après refroidissement, nouveau dépôt. Enfin, l'on concentre dans les ch drons. On a une soude contenant 70 p. 100 de soude, 5 p. 100 de carbona 7 de chlorure, 2 de sulfate et 15 d'eau. On peut la raffiner.

Le prix de revient de 1000 kilogrammes de l'hydrate NaOH à 95 pour cent de 335 fr. 65.

La soude pure s'obtient par l'action de l'eau sur le sodium dans une caps d'argent refroidie extérieurement par l'eau froide. On coule ensuite cette so dans une lingotière.

**Traitement des marcs ou charrées de soude.** — L'action de l'air transfor

le sulfure de calcium en polysulfure et en hyposulfite. La théorie de M. Divers l'explique ainsi :

$$CaS + H^2O = Ca(SH)(OH).$$

$$2\,[Ca(SH)(OH)] = Ca(SH)^2 + Ca(OH)^2.$$

très soluble peu soluble.

$Ca(SH)^2$ donne $H^2S + S$, et devient en partie carbonate par l'action de l'air.

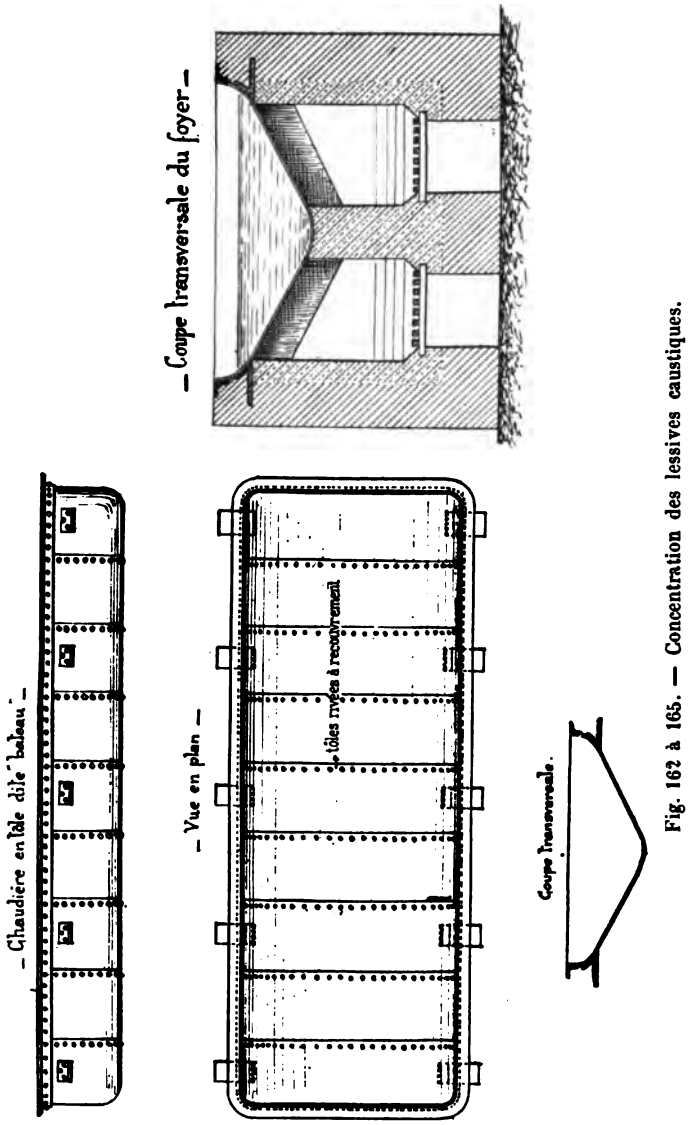



Fig. 162 à 165. — Concentration des lessives caustiques.

Le soufre réagissant sur l'hydrate de calcium donne l'hyposulfite et le pentasulfure :

$$3\,Ca(OH)^2 + 12\,S = CaS^2O^3 + 2\,CaS^5 + 3\,H^2O.$$

Les marcs de soude ont été employés pour remplacer la chaux des mort pour obtenir, après ébullition avec des lessives alcalines, des polysulf servant à la séparation en métallurgie du nickel et du cobalt, mais rie tout cela n'a de valeur.

Il y a un certain nombre d'années, on voyait au voisinage de certaines

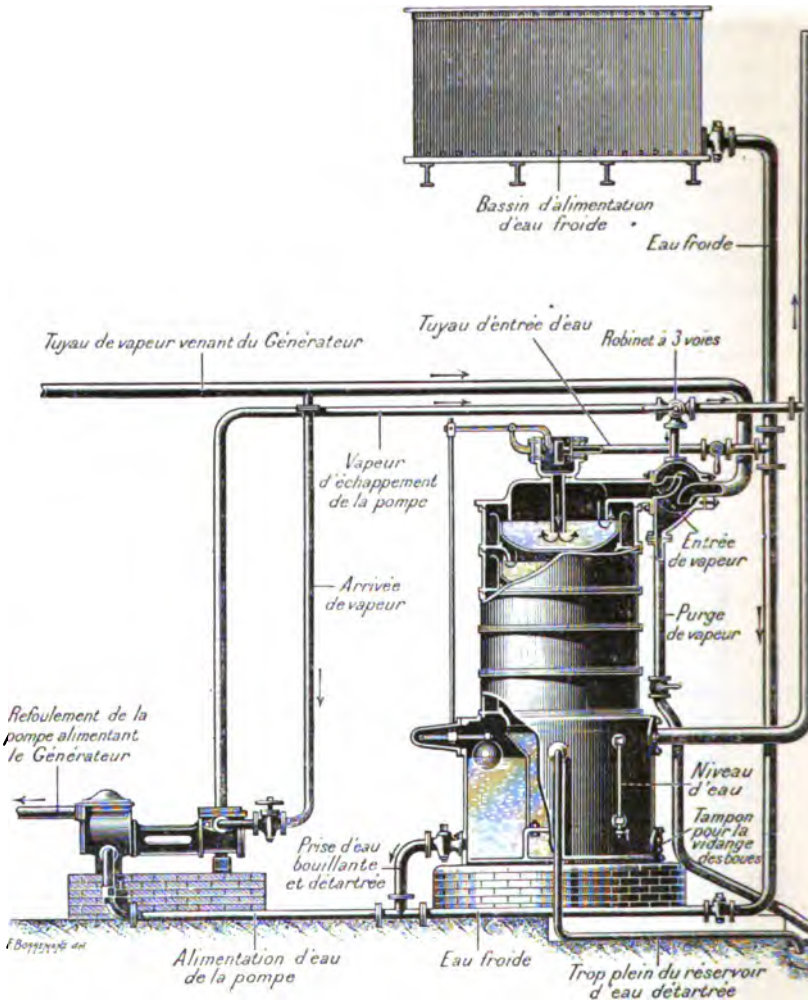



Fig. 166. — Épurateur. — Détartreur. — Réchauffeur d'eau d'alimentation des chaudière

dières des monticules qui, quelquefois, brûlaient lentement, mais cepen assez activement pour que le soir on puisse distinguer des lueurs bleuâtr leur sommet. C'étaient les charrées provenant de la fabrication de la so par le procédé Leblanc qui se consumaient à l'air. Il en résultait des torr de gaz sulfureux qui se dégageait dans l'atmosphère. On s'est beaucoup pr cupé de se défaire de ces charrées, et, ne leur ayant pas trouvé d'utilisa industrielle, on les enterrait dans de grandes fosses creusées dans les cha

appartenant à l'usine. On s'est aperçu que la terre végétale qui recouvrait ces amas de charrées était très propre à la culture des pommes de terre. C'était une manière de se débarrasser assez avantageusement des marcs de soude. Mais ce procédé n'a pas pu être employé d'une manière générale. On a pensé alors à retirer le soufre contenu dans ces substances résiduaires.

Examinons les procédés qui ont été donnés pour extraire le soufre des charrées.

*Procédé Gossage.* — Il les traitait par l'acide carbonique ; il se produisait de l'hydrogène sulfuré qu'on brûlait : on avait du gaz sulfureux utilisable pour faire de l'acide sulfurique, mais l'acide sulfureux était trop dilué.

*Procédé Shaffner.* — On étend les marcs trois semaines sur le sol et on les retourne souvent ; on les lessive par de l'eau froide, on oxyde le résidu par insufflation d'air ; on lessive encore.

Les premiers liquides contiennent surtout des polysulfures de calcium parce que la réaction suivante a lieu :

$$2\,CaS + O = CaO + CaS^2$$

et les seconds de l'hyposulfite parce que :

$$CaS^2 + 2\,O = CaS^2O^3.$$

Il faut éviter que les suivantes se produisent :

$$S^2O^3Ca = CaSO^3 + S$$
$$SO^3Ca + O = SO^4Ca$$

parce que $CaSO^3$ et $CaSO^4$ sont presque insolubles. Ces deux sels se forment surtout par l'élévation de la température. On mélange les liqueurs de manière qu'elles contiennent deux molécules de soufre sous forme de polysulfure pour une molécule sous forme d'hyposulfite dans deux réservoirs en fonte chauffés à la vapeur. Puis, on les traite par HCl qui donne :

$$CaS^x + 2\,HCl = CaCl^2 + H^2S + S^{x-1}$$
$$CaS^2O^3 + 2\,HCl = CaCl^2 + H^2O + S + SO^2 ;$$

donc on a régénéré du soufre ; mais le gaz sulfureux est dirigé sur les polysulfures et donne encore du soufre, car

$$2\,CaS^2 + 3\,SO^2 = 2\,CaS^2O^3 + S^2.$$

*Procédé Mond.* — Fondé sur le même principe ; les réactions ont lieu dans des cuves en bois à 60-65°.

Les équations sont :

$$CaS^2O^3 + 2\,CaS^x + 6\,HCl = 3\,CaCl^2 + 3\,H^2O + S^2\,(x+1).$$
$$CaS^2O^3 + Ca(SH)^2 + 4\,HCl = 2\,CaCl^2 + 3\,H^2O + 4\,S.$$

Dans ces deux derniers procédés, il faut purifier le soufre obtenu.

On le lave, on le fond sous deux atmosphères dans un autoclave chauffé par de la vapeur d'eau sous pression en présence de chaux qui élimine les acides et l'arsenic.

*Procédé Schaffner et Helbig.* — Ce procédé est fort élégant.

Il consiste à traiter les marcs par le chlorure de magnésium :

$$CaS + MgCl^2 + H^2O = CaCl^2 + MgO + H^2S;$$

on envoie un courant d'acide carbonique :

$$CaCl^2 + MgO + CO^2 = CO^3Ca + MgCl^2.$$

Cette régénération est lente, c'est pourquoi le procédé ne s'est guère dé loppé. Enfin, on a :

$$2H^2S + SO^2 \text{ (produit par la combustion de } H^2S) = 2H^2O + 3S.$$

Le chlorure de calcium mêlé à l'eau empêche déjà les corps de la s thionique de se faire, mais on peut les détruire par la chaleur sous press (Parnell) ou par l'acide sulfurique à 13° Baumé ruisselant dans une colo où arrivent les gaz $SO^2 + H^2S$. On recueillait du soufre et on concent l'acide sulfurique, ce qui produisait le dédoublement des acides thioniques soufre, acide sulfureux et acide sulfurique.

*Procédé Opl.* — Ce procédé a été appliqué, en France, à l'usine d'Hautm Il est fondé sur l'équation

$$CaS (+ 3 \text{ vol. d'eau}) + H^2S = Ca(SH)^2.$$

On divise la liqueur claire en deux parties : la première, oxydée, abando le soufre après traitement par l'acide chlorhydrique ; la deuxième, traitée l'acide carbonique, donne de l'hydrogène sulfuré qui ressert à traiter nouvelle quantité de sulfure de calcium.

*Procédé Lombard.* — On solubilise le phosphate tribasique de chaux l'acide chlorhydrique.

On solubilise les marcs de soude par l'hydrogène sulfuré.

On mêle ces deux solutions ; il se précipite du phosphate tribasique l'hydrogène sulfuré est mis en liberté. Une moitié de ce gaz sert à solubil d'autres marcs de soude ; l'autre moité est brûlée et donne du gaz sulfu qu'on utilise.

*Procédés Chance et Claus.* — Dans ce procédé, on commence par solubil les marcs de soude par l'action de l'acide carbonique en présence de l'eau qui donne d'abord le composé soluble $Ca(SH)^2$ ; puis un excès de gaz carboni réagissant sur ce sulfhydrate transforme tout le soufre sous la forme d'hy gène sulfuré qui se dégage.

Ce gaz est alors envoyé sous la grille d'un four sur laquelle on a plac sesquioxyde de fer. Si les proportions d'hydrogène sulfuré et d'air sont t qu'il y ait une molécule du premier pour un atome d'oxygène contenu da second, tout le soufre est régénéré et il est volatilisé par la chaleur d réaction. On le recueille dans des chambres annexées à l'appareil. Les é tions relatives à ce procédé sont les suivantes :

$$2CaS + CO^2 + H^2O = CO^3Ca + Ca(SH)^2$$
$$CO^2 + Ca(SH)^2 + H^2O = CO^3Ca + 2H^2S$$
$$Fe^2O^3 + 3H^2S = Fe^2S^3 + 3H^2O$$
$$Fe^2S^3 + 3O = Fe^2O^3 + 3S.$$

*Procédé Haddoch et Leith.* — Il a pour but d'utiliser les charrées à refaire du carbonate de soude avec du sulfate de soude.

Les équations sont :

$$SO^4Na^2 + Ca(SH)^2 + 2H^2O = 2NaSH + SO^4Ca, 2H^2O$$
$$2NaSH + 2CO^2 + 2H^2O = 2CO^3NaH + 2H^2S;$$

l'hydrogène sulfuré sert à solubiliser une nouvelle quantité de charrées.

Enfin :

$$2CO^3NaH = CO^3Na^2 + H^2O + CO^2.$$

## Soude à la cryolithe.

Ce procédé se base sur la réaction :

$$Al^2F^6, 6NaF + 6CO^3Ca = Al^2O^3, 3Na^2O + 6CaF^2 + 6CO^2.$$

Le fluorure de calcium sert de fondant en métallurgie; il est incorporé dans le mélange pour verre, et fournit un produit très dur.

L'aluminate donne :

$$Al^2O^3, 3Na^2O + 3CO^2 = Al^2O^3 + 3CO^3Na^2.$$

Si l'aluminate est riche en alumine et pauvre en alcali, la réaction marche bien. Il ne faut pas faire arriver trop d'acide carbonique à la fois, parce que le carbonate en solution concentrée se dépose à l'état de carbonate double de sodium et d'aluminium. Ce sel double se dépose presque seul si le mélange est riche en alcali et pauvre en aluminate (Ditte).

## Soude à l'ammoniaque.

Les réactions sur lesquelles la production de la soude à l'ammoniaque est fondée sont exprimées par les équations suivantes :

$$NaCl + CO^3H.AzH^4 = CO^3NaH. + AzH^4Cl$$

ou

$$NaCl + AzH^3 + H^2O + CO^2 = CO^3NaH + AzH^4Cl$$

puis

$$2CO^3NaH = CO^3Na^2 + CO^2 + H^2O$$

et

$$2AzH^4Cl + CaO = CaCl^2 + H^2O + 2AzH^3.$$

La chaux et l'acide carbonique sont fournis par la calcination du calcaire. Mais, si la température s'élève trop, la réaction inverse a lieu :

$$CO^3NaH + AzH^4Cl = NaCl + CO^3.H.AzH^4.$$

Il faut pouvoir se procurer le chlorure de sodium à bon marché, régénérer l'ammoniaque sans trop de pertes et bien régler les conditions de température.

C'est Solvay qui a amené ce procédé à un état de perfectionnement tel que

la soude à l'ammoniaque a presque complètement remplacé la soude Lebla
Cette fabrication a été l'objet d'un grand nombre de brevets. La réaction pr
cipale a été signalée pour la première fois par Fresnel (1), en 1808, qui, d'ap
Solvay, fut éloigné d'en rechercher l'application par Darcet, Vauquelin
Thénard. En 1822, Vogel a énoncé à son tour le principe de la réaction qui
reçu sa première application industrielle que sous l'impulsion de Dyar
Hemming (brevet du 30 juin 1838).

Je ne fais que signaler les essais faits par Muspratt, Canning (1840), Watt
ton, Grimes (1852), Gossage (1854), Bowker, Deacon, Turck (brevets franç
de 1854 à 1855) auxquels il faut ajouter les applications réalisées en 185
Puteaux, par Schlœssing et Rolland, puis en 1858 par M. Heeren, en 1863
M. Margueritte, et en 1864 par Barreswil (brevet du 11 octobre), enfin, le n
veau procédé Schlœssing (mai 1878).

Je décrirai surtout le procédé Solvay, le seul qui ait pleinement réussi d
l'industrie.

Le brevet de M. Ernest Solvay (n° 60920, 19 novembre 1863) fut immédia
ment suivi de succès dans la fabrique de Saint-Josse-ten-Node près de Bruxel
installée par lui avec son frère Alfred Solvay.

Deux ans après, il fondait à Couillet près Charleroi une grande usine, et
1873 il en créait à Varangéville-Dombasle une autre colossale. Ses collaborate
furent son frère et M. Hanrez. Tous tinrent secrets les procédés de fabricati
On n'en connaît que les nombreux brevets (au moins sept).

Pour faire la soude à l'ammoniaque il faut :

1° Préparer une solution saturée de sel marin. Pour cela, on charge du
dans des caisses à double fond percé de trous et recouvert d'une toile.
envoie de l'eau dans ces caisses et l'on soutire l'eau qui se trouve entre le fo
et le double fond et qui a par conséquent dû traverser la couche de sel.

C'est la saumure préparée avec le sel solide.

On peut aussi l'obtenir en partant de l'eau salée telle qu'elle sort des tr
de sonde des salines, à la condition toutefois d'éliminer les sels magnésiens
la chaux, car le carbonate d'ammoniaque ne précipiterait pas les composés
magnésium assez complètement.

On a ainsi la saumure vierge.

2° Transformer la saumure vierge en saumure ammoniacale.

S'il s'agit de la saumure préparée par le sel solide, elle est envoyée dans u
caisse divisée en deux compartiments par une cloison qui n'arrive pas tout à f
jusqu'au fond, de telle sorte que la saumure qui arrive dans le premier co
partiment puisse pénétrer par la partie inférieure dans le second. Dans le secon
elle y rencontre de l'ammoniaque qui pénètre par un faux fond percé de tro

Comme la saumure ammoniacale qui prend naissance est plus légère q
l'eau salée, elle s'élève dans le second compartiment, et sort par un trou m
nagé à la partie supérieure. De là elle se rend dans une sorte de réservoir
elle est refroidie par un serpentin dans lequel circule de l'eau froide. C'était
disposition adoptée en 1863 par Solvay. Il faut ajouter que, afin d'éviter la p
cipitation d'une certaine quantité du sel marin sous l'influence de l'ammoniaq

(1) *Œuvres de A. Fresnel*, publiées par De Sénarmont, Verdet et L. Fresnel, II, p. 8
813, 815, 816; et *Revue générale de chimie pure et appliquée*, VI, p. 284, 1903.

il était nécessaire de faire arriver dans le compartiment contenant l'ammoniaque un mince filet d'eau qui diluait la solution et maintenait le chlorure de sodium en solution.

Si l'on veut préparer la saumure ammoniacale en partant de la solution salée venant de l'eau salée purifiée par la chaux, il faut lui ajouter du sel solide, parce que la purification a rendu le liquide apte à dissoudre une nouvelle quantité de chlorure de sodium.

Il faut ensuite ajouter le carbonate d'ammoniaque pour précipiter les sels de chaux. On préfère faire passer de l'acide carbonique dans la saumure en même

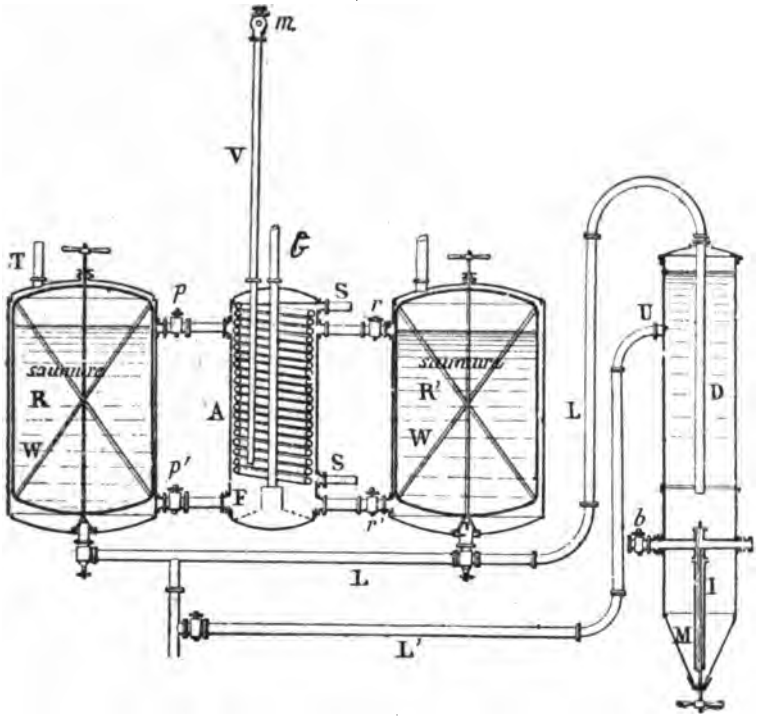



Fig. 167. — Appareil destiné à la préparation de la saumure ammoniacale (d'après Lunge).

temps qu'on la sature d'ammoniaque, mais il faut avoir alors grand soin de ne pas introduire plus d'une molécule de gaz carbonique pour une molécule d'ammoniaque et de refroidir la solution dont la température s'élève beaucoup à cause de l'absorption de l'ammoniaque.

Un schéma de l'appareil de Solvay est représenté figure 167.

La saumure est contenue dans des vases R R′ en communication avec le vase A dans lequel le gaz pénètre par le tube G terminé à sa partie inférieure par une sorte de pomme d'arrosoir F.

Le sel solide qui doit être ajouté est jeté par le tube *m*. Lorsque la saumure est saturée de gaz ammoniac, on la chasse par pression des récipients R R′ où elle subit une agitation constante à l'aide des agitateurs (W), afin de l'envoyer dans le décanteur D où elle laisse déposer les substances précipitées. De là, elle est envoyée par le conduit U à un filtre formé d'une étoffe de feutre

maintenue par une tôle perforée, puis elle est refroidie et elle est bonne à traitée.

3° Faire réagir l'acide carbonique sur la saumure ammoniacale.

L'acide carbonique provient des fours à chaux de grandes dimensions donnent des gaz plus riches et de composition plus régulière.

L'acide carbonique arrive sous un faux fond d'un grand cylindre en tôl en fonte par la tubulure *d* (fig. 168) et traverse de bas en haut tout le liq contenu dans l'appareil qui a de 22 à 24 mètres de hauteur, et 2 mètre diamètre. Le liquide est la saumure am niacale préparée comme il a été dit; elle amenée par un conduit N qui débouche viron au milieu de la hauteur du cylindr

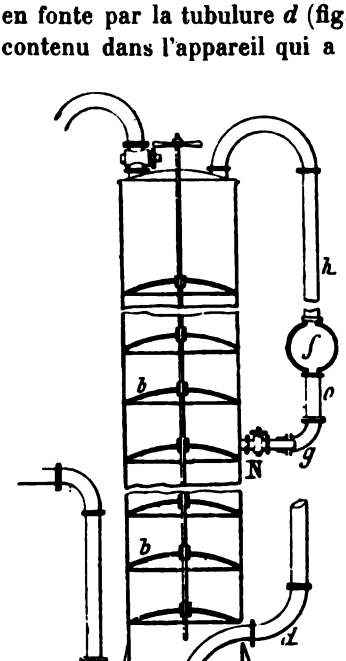



Fig. 168. — Appareil servant à la carbonatation de la saumure ammoniacale (d'après Lunge).

Dans ces conditions, l'acide carboni arrivant en abondance forme rapidemen bicarbonate de soude fort peu soluble dan solutions ammoniacales. Ce sel se dépose les plateaux perforés *b* placés dans tout hauteur du cylindre. Il est rare que le d du bicarbonate soit tel qu'il obstrue al lument tous les trous d'un plateau et les nelures de sa périphérie. Cependant, si se produit et que les mouvements lim qu'on peut imprimer de l'extérieur aux teaux ne suffisent pas à rompre la croûte sel qui recouvre le plateau, on n'a pas au chose à faire que de vider l'absorbeur et dissoudre le bicarbonate en envoyant des de vapeur d'eau dans l'appareil.

Avec les absorbeurs de 15 mètres de h teur, il faut donner au gaz carboni 1,75 atmosphère de pression. Il y a certai ment de l'ammoniaque entraînée par le carbonique en excès qui s'échappe pa conduit d'issue qu'il rencontre à la partie supérieure de la colonne, mais n ne savons pas comment elle est récupérée. Sorel pense qu'elle est fixée pa l'eau salée circulant dans une tour de condensation que les produits vol sortants de l'absorbeur seraient forcés de traverser.

Lorsque le liquide de l'absorbeur est saturé de gaz carbonique, il est sou au moyen d'un conduit à robinet au fond du cylindre. Cette vidange se de manière intermittente.

Solvay a augmenté le rendement des opérations en ajoutant du chlorure sodium dans l'absorbeur à mesure que le liquide perd les éléments de ce lorsque le bicarbonate se dépose. Cela présente l'inconvénient de provoque précipitation d'une petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque qui s'aj au bicarbonate solide.

Comme ce chlorhydrate est notablement plus soluble à chaud qu'à froi que le bicarbonate de soude ne présente pas cette propriété, il était indiqué

réchauffer légèrement le liquide chargé du précipité tel qu'il sort de l'absor-

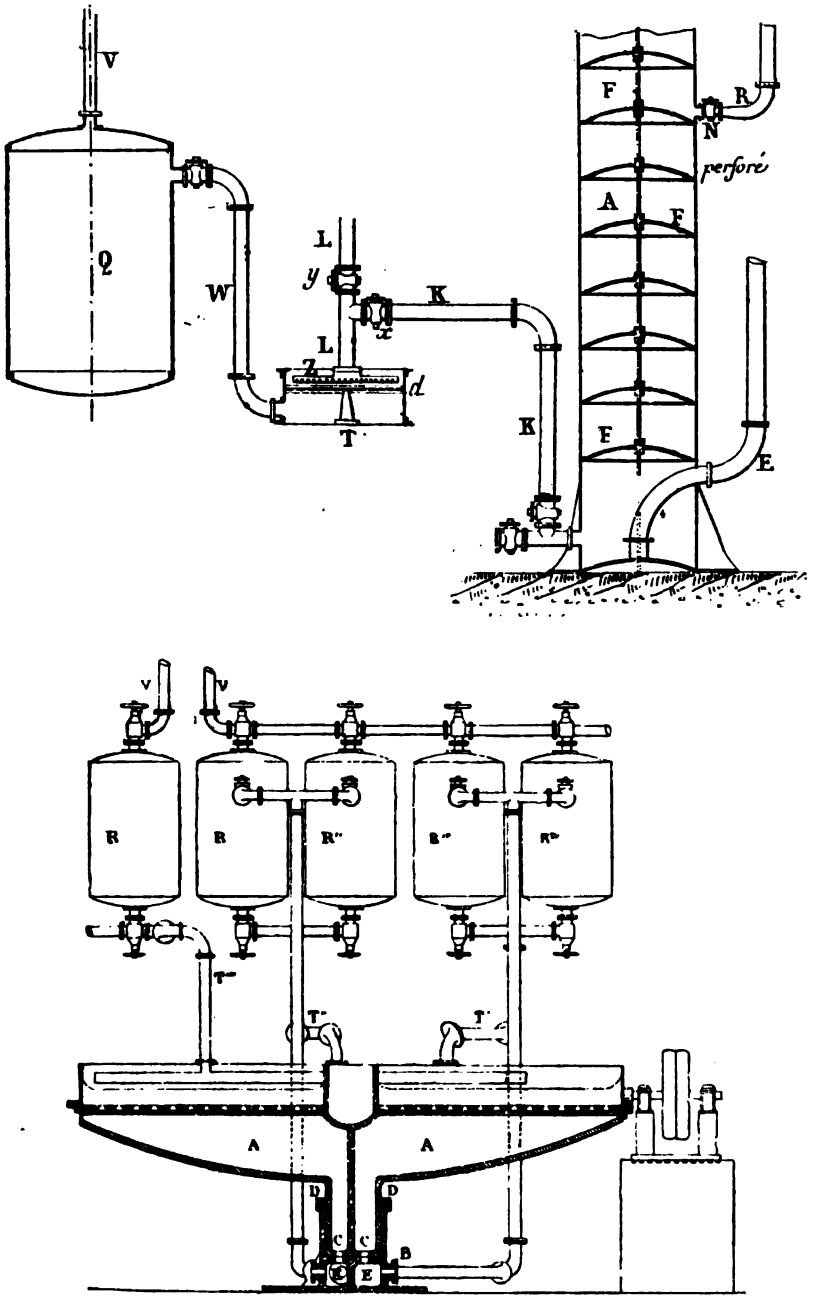



Fig. 169 et 170. — Dispositions employées pour la filtration du bicarbonate (d'après Lunge).

beur ou d'arroser le dépôt mixte de bicarbonate de soude et de chlorhydrate d'ammoniaque sur le filtre.

On a prétendu qu'on pouvait éviter le dépôt de chlorhydrate d'ammonia en s'arrangeant de manière que la température ne descende pas au-dessou + 10° dans l'absorbeur. D'un autre côté, il est important qu'elle dépasse pas + 40°, résultat qu'on obtient en faisant ruisseler de l froide sur la surface externe des absorbeurs.

Le procédé employé par Solvay pour filtrer le bicarbonate consistait d'ab dans l'emploi d'essoreuses, puis dans un tambour fermé (fig. 169, 170 et contenant en son milieu une surface filtrante au-dessous de laquelle on fa vide. C'est la disposition employée à Northwich dans l'usine de Mond. On

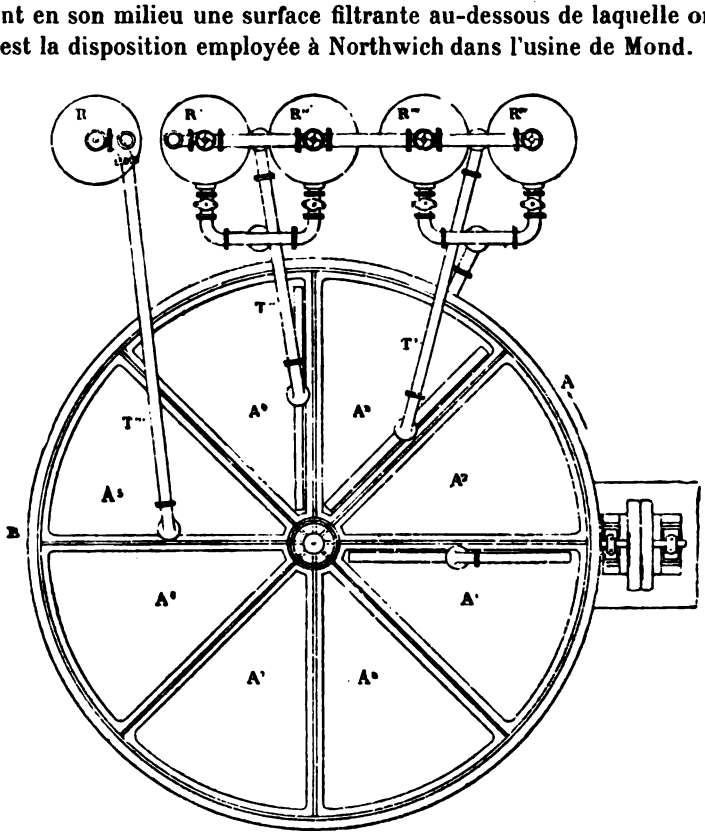



Fig. 171. — Dispositions employées pour la filtration du bicarbonate (d'après Lunge).

en introduisant de l'eau à la place du liquide à filtrer lorsque la couche bicarbonate est suffisante. On chasse l'excès d'eau en aspirant de l'ai travers le précipité.

Si l'on ne veut pas avoir un bicarbonate d'un degré de pureté trop élevé le lave avec de l'eau salée au lieu d'eau pure.

On filtre aussi avec des toiles placées sur des doubles fonds percés bien à travers des couches de pierres calcaires maintenues entre deux fo percés.

4° Transformer le bicarbonate en carbonate neutre.

On peut avoir intérêt d'abord à sécher simplement le bicarbonate pou vendre tel quel. Dans ce cas, Solvay le fait tomber en poudre fine dans

sorte de cheminée verticale traversée par de l'air chaud dont la température ne doit cependant pas dépasser 45°.

Si l'on veut, ce qui est le cas général, dissocier le bicarbonate de soude en gaz carbonique et sel neutre, on peut employer un cylindre torréfacteur incliné qui a été breveté par Solvay. Cet appareil se compose d'un cylindre en fonte garni intérieurement de briques, traversé par les gaz d'un foyer, et tournant autour de son axe légèrement incliné sur l'horizontale de manière que l'endroit où pénétrent les gaz du foyer et celui voisin où tombe le bicarbonate de soude soient à l'extrémité la plus élevée de l'axe du cylindre. Le carbonate produit et les gaz chauds sortants passent alors dans une chambre où le sel est recueilli.

Il semble qu'à l'usine de Varangéville le torréfacteur employé est celui représenté par la figure 172. Il est formé d'une sorte de capsule en fonte dans laquelle un agitateur renouvelle sans cesse les surfaces du sel introduit. La capsule est chauffée directement par un foyer.

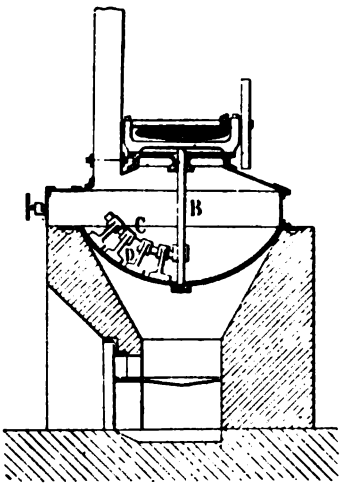



Fig. 172. — Appareil employé à la transformation du bicarbonate de soude en carbonate neutre (d'après Lunge).

Le gaz carbonique dégagé est envoyé aux appareils absorbeurs décrits (fig. 168).

5° Régénérer l'ammoniaque.

On peut régénérer l'ammoniaque en ajoutant automatiquement de la chaux éteinte au liquide contenant le chlorhydrate d'ammoniaque chauffé légèrement.

L'ammoniaque se refroidit en passant dans une enveloppe entourée d'eau froide et va rejoindre l'appareil (dissolveur) destiné à la préparation de la saumure ammoniacale.

M. Jules Boulouvard (de Marseille) a breveté toute une série d'appareils pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque qui a été établie à l'usine de Sorgues (Vaucluse) en produisant plus de 10 tonnes de carbonate par jour.

Les perfectionnements ne portent pas sur la partie chimique, mais uniquement sur la partie mécanique.

L'ammoniaque pure ou partiellement carbonatée est envoyée dans une colonne contenant du sel marin solide qu'elle dissout, et le liquide produit chemine en descendant à travers une masse de sel marin qui le filtre, de sorte que la saumure ammoniacale ainsi préparée et refroidie par le fait même de la dissolution sort de l'appareil pour aller à la carbonatation. Il faut que la solution d'ammoniaque employée soit au titre de 900 grammes d'ammoniac ($AzH^3$) au litre.

La carbonatation se fait dans une série de cylindres horizontaux contenant des roues verticales munies d'augets qui agitent le liquide par leur rotation continue.

L'acide carbonique circule d'une baratte à la suivante en sens inverse de la saumure ammoniacale. Ce gaz provient pour une part de la décomposition par la

chaleur du bicarbonate de soude et pour une autre de celle du calcaire un four à chaux ordinaire. Boulouvard avait imaginé d'abord un four (brev 5 mars 1872) spécial pour cette dernière opération, mais ce modèle a été a donné par lui. La filtration du bicarbonate est pratiquée dans les filtres-pr d'un modèle particulier.

D'après Jurisch (*Zeit. f. angew. Chem.*, 1897, 749), on a pu préparer 100 grammes de soude en employant 162 kilogrammes de sel marin à 94 p. soit 153 kilogrammes de chlorure de sodium pur.

Ces chiffres ont paru trop faibles à Lunge ; mais ils proviennen Aimé Gardair qui les a communiqués à Jurisch. Ils sont relatifs au pro Mallet-Boulouvard et portent sur la période 1882-1883.

Les eaux résiduelles de cette fabrication, étant celles qui proviennen traitement du chlorhydrate d'ammoniaque par la chaux, renferment du rure de calcium.

L'usine de Sulzuflen, d'après Schreib (Wagner, Fischer et Gautier 1,671,1 les traite par de l'acide sulfurique ou du sulfate du soude. Il se précipit sulfate de chaux qu'on utilise pour enduire le carton des boîtes d'une fabr d'amidon de riz. La solution d'acide chlorhydrique restant sert à neutralis lessives alcalines pour la précipitation du gluten de riz.

La soude à l'ammoniaque revient environ à 7 fr. 25 les 100 kilogramm son prix de vente est 11 francs.

Sa production a subi la marche rapidement ascendante que montre le tab suivant :

| Années. | Quantités de soude à l'ammoniaque fabriquées par an. |
|---|---|
| 1864-1868 | 300 tonnes. |
| 1869-1873 | 2 600 — |
| 1874-1878 | 40 000 — |
| 1879-1883 | 136 000 — |
| 1884-1888 | 365 000 — |
| 1889-1893 | 633 000 — |
| 1894-1898 | 985 000 — |
| 1902 | 1 610 000 — |

tandis que la soude préparée par le procédé Leblanc passait pendant ce te de 374 000 tonnes à 150 000 tonnes.

## Examen de divers procédés de préparation de la soude.

Nous examinerons les divers procédés qui ont été donnés pour prépar soude ou son carbonate.

A. En partant du sel marin.

1° Sel marin et carbonate de potasse. Ce mélange donne d'abord du chlo de potassium qui se précipite, puis du carbonate de soude qui se dépose.

C'est le brevet de lord Dundonald (1795) ; le phénomène a été observé Bergmann et décrit en 1784 par l'apothicaire Meyer, de Stettin.

2° Par la chaux et le bicarbonate de chaux sur le sel marin humecté à libre. Des efflorescences de carbonate de soude se produisent.

C'est le brevet Martin (par la magnésie) du 5 juillet 1871 et celui de 186 Barthe (par le bicarbonate de baryum).

3° Par l'oxyde de plomb, on a :

$$2\,NaCl + 2\,PbO + H^2O = 2\,NaOH + Pb^2OCl^2,$$

procédé découvert par Bergmann (1775), appliqué par Kirivan (1782), breveté par Turnes (1787), breveté en France (en 1872, 25 janvier) par E. Bachet. Les réactions sont incomplètes, je n'y insiste pas.

MM. Kuentz et Knab n'ont pas fait mieux (18 janvier 1878).

4° Par le pyrophosphate de Pb (Margueritte, 22 septembre 1854).

5° Par l'acide phosphorique et les phosphates (Martin, puis Arrot).

6° Par la magnésie et l'acide carbonique (Weldon, puis Simyan) :

$$2\,NaCl + MgO + 2\,CO^2 + H^2O = 2\,CO^3NaH + MgCl^2;$$
$$2\,CO^3NaH = Na^2CO^3 + H^2O + CO^2;$$
$$MgCl^2 + H^2O = MgO + 2\,HCl;$$

réactions incomplètes ; le procédé serait peut-être perfectible.

7° L'acide oxalique et le sel donnent du carbonate de soude, de l'oxyde de carbone et de l'acide chlorhydrique (Kobell).

Ce procédé par la voie ignée est peu pratique, à cause du prix du réactif.

8° Oxalate de magnésium :

$$C^2O^4Mg + HCl + NaCl = C^2O^4NaH + MgCl^2;$$
$$C^2O^4NaH + MgCO^3 = CO^3NaH + C^2O^4Mg \text{ régénéré};$$

les manipulations sont trop compliquées.

9° Par l'acide fluosilicique :

$$6\,SiF^4 + 4\,H^2O = 4\,SiF^6H^2 + 2\,SiO^2;$$
$$SiF^6H^2 + 2\,NaCl = SiF^6Na^2 + 2\,HCl.$$

Le fluosilicate précipité est séché, puis calciné et donne :

$$SiF^6Na^2 = 2\,NaF + SiF^4;$$
$$2\,NaF + CaO^2H^2 = CaF^2 + 2,\ NaOH$$

ou

$$2\,NaF + CO^3Ca = CO^3Na^2 + CaF^2;$$

procédé imaginé par Spilsbury et Maugham, modifié par Anthon, Le Châtelier, Kessler, Karcher, Tessié du Motay et Weldon ; n'est pas économique.

10° Par l'alumine (Tilghmann) :

$$Al^2O^3 + 6\,NaCl + 3\,H^2O = Na^6Al^2O^6 + 6\,HCl;$$
$$Na^6Al^2O^6 + 3\,CO^2 + 3\,H^2O = Al^2(OH)^6 + 3\,CO^3Na^2,$$

ou

$$Na^6Al^2O^6 + 3\,Ca(OH)^2 = Ca^3Al^2O^6 + 6\,NaOH;$$

les perfectionnements ne l'ont pas rendu pratique.

11° Par le chlorure d'aluminium (Swager).

Il prépare d'abord un chlorure double de sodium et d'aluminium par voie

humide et le traite au rouge blanc par un courant de vapeur d'eau (pratique).

12° Par la silice :

$$SiO^2 + 2\,NaCl + H^2O = SiO^3Na^2 + 2\,HCl$$

proposé par Gay-Lussac et Thénard en 1809 ;

$$SiO^3Na^2 + CaH^2O^2 = SiO^3Ca + 2\,NaOH ;$$
$$SiO^3Na^2 + CO^2 + H^2O = CO^3Na^2 + SiO^3H^2$$

breveté en 1840 par MM. Blanc et Bazeille en Angleterre.

13° Par *l'oxyde de chrome*, le sel et la vapeur d'eau (Swindels, 1851).

14° Par l'acide borique (Boehme, 1848).

15° Par le sulfate de chaux (réaction incompréhensible du bre Greenshield).

16° Par l'eau seule et le sel ; pas pratique.

17° Par l'acide carbonique et l'eau (Aunier).

B. Fabrication de la soude au moyen du sulfate de soude.

α) Sans transformation en sulfure.

1° Par la chaux

2° Par la baryte.

3° Par la strontiane.

4°, 5°, 6° Par les carbonates de chaux, de baryte, de strontiane.

7° Par l'acétate de chaux.

8° Par le carbonate de potasse (plus cher que le carbonate de soude).

9° Par le bicarbonate d'ammoniaque.

Il vaut mieux le faire agir sur le chlorure de sodium.

10° Par le bisulfate de chaux, puis la chaux (brevet américain).

β) Comme B mais après transformation en sulfure.

$$1°\ SO^4Na^2 + 2\,C = Na^2S + 2\,CO^2 \text{ (Du Hamel, 1736).}$$

M. C. Vincent traite le sulfate de soude par le sulfure de baryum (p économique).

Ce procédé, étudié à Chauny par Gay-Lussac et par M. A. Fischer et Dubrunfant et Leplay, n'est pas pratique. M. Weldon a imaginé un appar dans lequel la seconde partie de la réaction se fait bien. On a :

$$Na^2S + CO^2 + H^2O = CO^3Na^2 + H^2S,$$

ou

$$Na^2S + 2\,CO^2 + 2\,H^2O = 2\,CO^3NaH + H^2S.$$

Il y a encore d'autres procédés analogues, mais ils ne valent pas la pe d'être indiqués.

2° Décomposition du sulfate de soude par le charbon et le fer ou l'oxyde fer (procédé Malherbe et Kopp).

$$2\,Fe^2O^3 + 3\,Na^2SO^4 + 16\,C = Fe^4Na^6S^3 + 14\,CO + 2\,CO^2.$$
$$Fe^4Na^6S^3 + 2\,O + 2\,CO^2 = Fe^4Na^2S^3 + 2\,CO^3Na^2.$$
$$Fe^4Na^2S^3 + 14\,O = 2\,Fe^2O^3 + SO^4Na^2 + 2\,SO^2.$$

C. Fabrication au moyen du nitrate de soude.

1° Par le charbon.

2° Par le bioxyde de manganèse, on a de la soude et un oxyde inférieur de manganèse (en calcinant à l'abri de l'air, tout l'acide azotique se dégage). Le rendement en acide azotique n'est pas complet.

3° Par la potasse ou le carbonate de potasse ; trop cher.

4° Par le sulfate de magnésie ou de chaux, avec calcination. Les vapeurs nitreuses recueillies donnent, avec l'oxygène et l'eau de l'air, de l'acide nitrique.

5° Par l'alumine et la silice (Glauber) ; le silicate ou aluminate peut être transformé en carbonate.

6° Par le fer ; on a :

$$10\,Fe + 6\,AzO^3Na = 3\,Na^2O + 5\,Fe^2O^3 + Az^6$$

(Pollacci), pas économique.

D. Au moyen du feldspath et avec de la fluorine ou de la cryolithe et en chauffant le tout dans un four à ciment, puis en lessivant, on aurait de la soude.

Le résidu pourrait servir comme ciment. Ceci serait excellent d'après M. Hofmann, très mauvais d'après Duller. C'est une question à étudier.

## Fabrication de la soude et du chlore électrolytiques.

Si l'on électrolyse une solution de chlorure de sodium dans l'eau on produit au pôle négatif du sodium qui, en présence de l'eau, donne de l'hydrogène et une solution de soude. Au pôle positif il se dégage du chlore. On voit que, par ce procédé, on fabrique de la soude aussi facilement que par le procédé à l'ammoniaque et aussi du chlore comme dans le procédé Leblanc. Mais la difficulté réside dans la nécessité d'éviter que le liquide ne devienne alcalin au voisinage de l'anode parce que le chlore réagirait sur la solution pour donner des composés oxygénés du chlore.

On a séparé le liquide qui entoure l'anode de celui qui entoure la cathode au moyen de diaphragmes poreux qui divisent le bain en deux cellules, positive et négative. Seulement, l'alcali de la cellule négative altérait la substance à base silicatée qui constitue le diaphragme qui avait encore un autre inconvénient, celui d'opposer une certaine résistance au courant. On a alors pensé à supprimer le diaphragme en faisant la transformation du sodium en soude dans un appareil autre que le bac à électrolyse. Nous allons examiner quelques types principaux construits pour l'un ou l'autre de ces deux procédés.

Dans le brevet Spilker Loewe et Knöfler on a décrit un diaphragme formé d'un papier parchemin qui servait de soutien à un dépôt d'oxychlorure de magnésium qui se formait pendant l'électrolyse à cause du chlorure de magnésium que l'on versait dans le compartiment de l'anode en quantité telle que l'épaisseur de l'oxychlorure déposé soit de 7 à 8 millimètres.

L'appareil de Greenwood consiste en une série de cylindres de tôle constituant chacun un bac d'électrolyse. La surface interne de ce cylindre constitue la cathode. L'anode est en charbon et occupe le centre du cylindre. Le dia-

phragme est un cylindre de plus petit rayon que le premier et qui l concentrique. Il entoure donc l'anode. Il est formé de la superposition d' biseautées circulaires de substance solide silicatée remplies de fibre d'an ou autre masse poreuse analogue. Des tubes amènent l'électrolyte dan cune des cellules ainsi formées. Les anodes en charbon sont détruites un à deux mois d'usage.

Je ne ferai que citer sans le décrire le procédé Lambert dans l'électrolyse se fait dans une série de cellules plates placées à la suite les

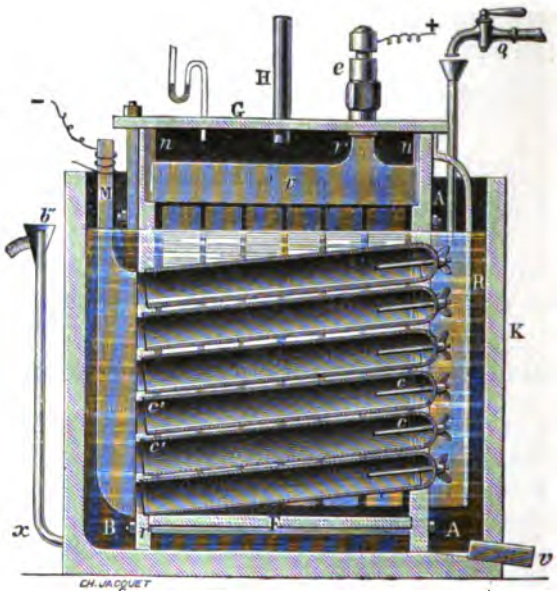



Fig. 173. — Appareil Outhenin-Chalandre (d'après Gall). — Les tiges de pénétration cathode dans les tubes-diaphragmes ne sont pas représentées sur cette figure.

des autres et constituées, à la manière des filtres-presses, par des cadres les uns contre les autres. Les cadres sont positifs d'un côté, négatifs su autre face. Le liquide circule d'un bout de l'appareil à l'autre ; le chlore se d par des canaux ménagés à la partie supérieure des cadres. C'est une m cation de l'appareil déjà ancien (1892) de Knöfler et Gebauer, construit su en vue de la fabrication des hypochlorites.

L'appareil Outhenin-Chalandre fils et Cie (fig. 173) est parmi les dispos à diaphragmes celle qui a peut-être donné les meilleurs résultats. Le co timent de l'anode est formé d'une caisse étanche traversée de part en pa des tubes poreux formant diaphragmes. Ces tubes légèrement inclin l'horizontale sont ouverts à leur extrémité basse et fermés à l'extrémit élevée par un système laissant cependant passer le gaz hydrogène forme à l'intérieur du tube.

Les anodes sont en platine ou en charbon et réunies par une tête en au-dessus de laquelle se trouve un conduit laissant passer le chlore. La négative est un bac qui contient tout l'appareil : le compartiment

constitué ainsi qu'il vient d'être dit, l'électrolyte qui pénètre par l'extrémité basse des tubes-diaphragmes, et la cathode constituée par un peigne métallique en tôle dont les dents s'engagent dans les tubes-diaphragmes. Un tuyau de vidange placé au fond du compartiment négatif permet de recueillir la solution alcaline.

Gall et de Montlaur (fig. 174) ont imaginé une disposition qui rappelle la précédente ; seulement, la caisse qui servait de celulle négative est celle qui

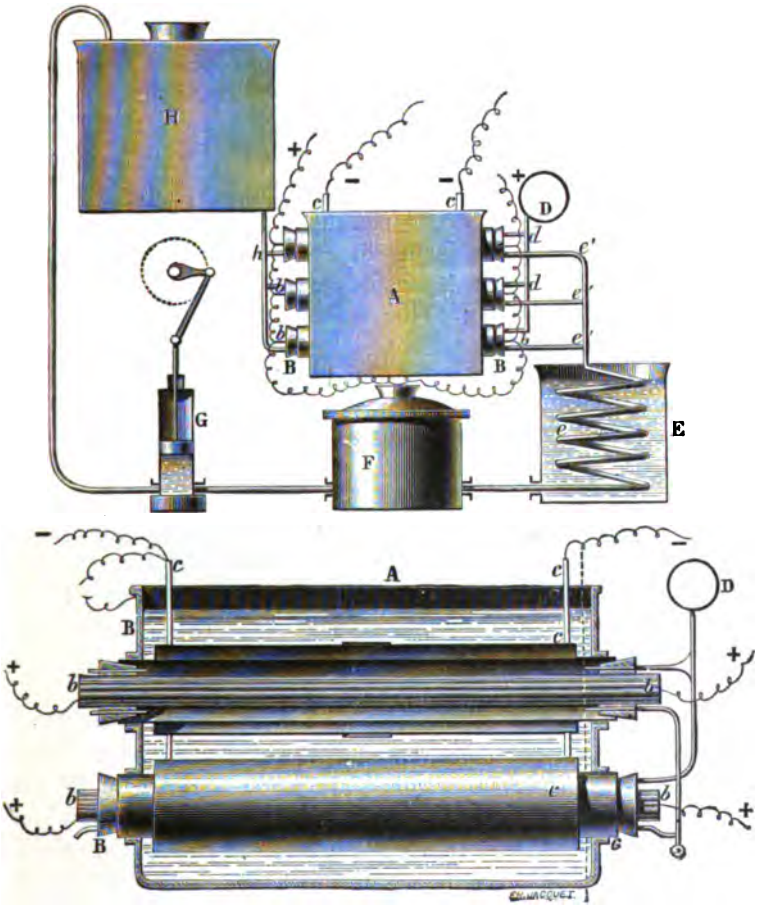



Fig. 174. — Appareil de Gall et Montlaur (d'après Gall).

était employée comme cellule positive dans le procédé Outhenin-Chalandre, et la cellule positive est constituée par l'intérieur des tubes-diaphragmes qui reçoivent par une extrémité l'électrolyte et qui laissent se dégager par une autre tubulure le chlore. Les anodes pénètrent par des gros bouchons de caoutchouc dans les tubes. Les cathodes sont en tôle.

L'avantage de cet appareil est de pouvoir être chauffé à une température déterminée. On n'a pour cela qu'à chauffer la cuve négative qui est traversée par les tubes-diaphragmes et qui contient l'électrolyte et les cathodes. On peut

aussi produire le dégagement sous pression du chlore qui prend naissa dans les tubes, dans les limites d'étanchéité de la substance de ces tubes.

Cette disposition est plutôt destinée à l'électrolyse de l'acide chlorhydri pour obtenir le chlore qu'à celle du chlorure de sodium.

Dans ces procédés la soude formée reste mêlée à l'electrolyte, mais présente l'inconvénient qui résulte des autres réactions possibles entre les co mis en présence. Ces réactions tendent d'abord à la formation de la soud du chlore libre : c'est le résultat désiré. Elles peuvent aussi produire l'oxygène et de l'hydrogène par électrolyse de la soude elle-même, l'hypochlorite et du chlorate de sodium, de l'hydrogène, de l'oxygène, l'acide hypochloreux et de la soude par électrolyse de l'hypochlorite, du chlor par réduction de l'hypochlorite diffusé à la cathode et du chlorate.

Pour éviter ces réactions secondaires, on a proposé (Kellner) de carbona la soude à mesure qu'elle se produit, mais cela présente l'inconvénient d'obte du bicarbonate qui n'a pas la valeur marchande de l'alcali caustique. O cependant obtenu à ce point de vue de bons résultats avec l'appareil Hargreaves (fig. 175) ; seule la dépense du combustible brûlé pour produ l'énergie électrique nécessaire a dû faire abandonner ce procédé que j'ai fonctionner de manière satisfaisante. Alkins et Applegarth et puis Hermite Dubosc ont imaginé des appareils dans lesquels la cathode est constituée une couche de mercure qui entraîne le sodium produit au pôle négatif sou forme d'amalgame qui est ensuite traité par l'eau en dehors de l'apparei électrolyse.

Dans la disposition de Hermite et Dubosc (fig. 176) la cathode est en cuiv elle affecte la forme d'un V renversé sur lequel coule continuellement mercure ; ce mercure arrive ainsi dans des sortes de récipients à la surf desquels se trouve une couche de sulfure de carbone afin que la solut aqueuse n'ait pas le contact du mercure. De cette manière, l'amalgame qui produit à la surface du mercure lorsque le courant passe dans le liqu contenu dans le bac n'est pas décomposé par l'eau.

L'anode est en platine ; elle est très près de la cathode. L'amalgame retiré automatiquement par un niveau qui le fait s'écouler à mesure de production dans un vase voisin rempli d'eau. Le mercure qui a été versé excès sur la cathode s'écoule par le fond de l'appareil et va se rassembler da un réservoir d'où il est remonté à l'aide d'une chaîne à godets à la partie sup rieure de l'appareil d'où il retombe sur la cathode et ainsi de suite ind finiment.

Le mercure qui a été employé à la formation de l'amalgame est récupé dans la caisse dans laquelle cet amalgame est décomposé par l'eau ; puis, il renvoyé au réservoir où le mercure est puisé pour rentrer dans la circulatio

Le procédé Castner est fondé sur le même principe, mais la disposition très différente. L'appareil consiste en une auge très allongée ($1^m$,82 de lo sur $0^m$,91 de large et $0^m$,15 de profondeur) qui oscille autour d'un a horizontal parallèle à sa plus petite dimension. Cette auge est divisée en tro compartiments par deux cloisons qui laissent un espace de quelques millimètr entre leur partie inférieure et le fond du bac.

Une couche de mercure de $3^{mm}$,5 à 4 millimètres d'épaisseur est étendue da

le bac et elle passe d'un compartiment à l'autre lorsque l'appareil oscille.

Le mercure constitue la cathode; des charbons plongeant dans les compartiments des extrémités forment les anodes. On verse dans ces deux compar-

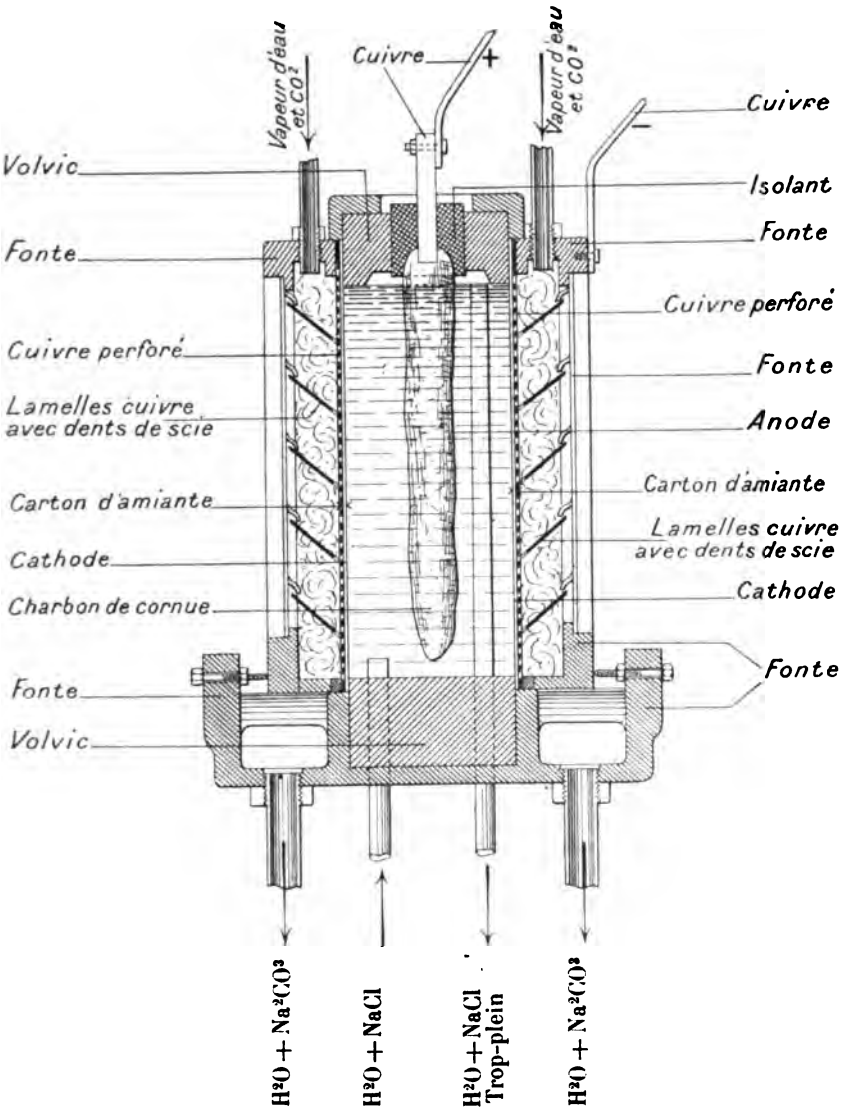



Fig. 175. — Coupe d'une cellule électrolytique système Hargreaves.

timents une solution saturée de sel marin, et, dans celui du centre, une solution de soude caustique.

Le chlore se dégage aux deux bouts, et l'amalgame à peine formé dans les compartiments extrêmes est amené par l'oscillation dans celui du centre où il est immédiatement transformé en soude qui se dissout et en mercure qui repasse dans le compartiment voisin.

Avec les dimensions énumérées on électrolyse 28 kilogrammes de chlorure de sodium par vingt-quatre heures.

L'anode ne s'use presque pas à cause de la non-formation d'hypochlorite.

Höpfner a proposé cependant de construire les anodes en ferrosilicium au lieu de charbon ou de platine. Il est bien difficile à l'heure actuelle, étant donné le mystère dont s'entourent les industriels qui pratiquent l'électro-chimie, de parler de l'économie réalisée par ces procédés.

Dans le procédé Hulin on électrolyse de la cryolithe ou même du chlorure de sodium avec une cathode de plomb. On obtient un alliage de plomb et de

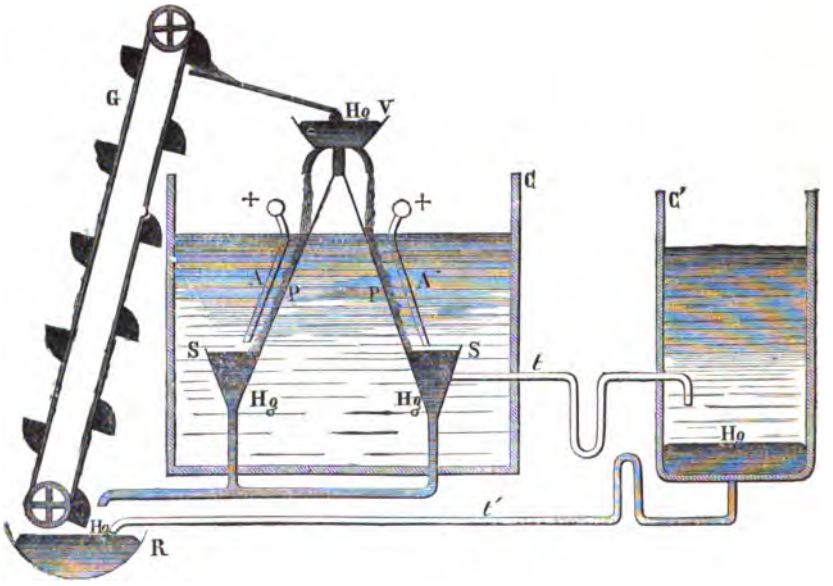



Fig. 176. — Appareil de Hermite et Dubosc (d'après Gall).

sodium à 25 p. 100 de sodium qui, par l'action de l'eau, donne de la soude et du plomb sous la forme spongieuse utilisable pour la fabrication des plaques d'accumulateurs.

Ce qui paraît devoir limiter l'industrie de la soude par l'électrolyse, c'est la production d'une quantité de chlore beaucoup plus considérable que celle des besoins des industries qui se servent de chlore.

## Fabrication du chlorate et de l'hypochlorite de soude.

Un premier procédé de préparation du chlorate de soude consiste à décomposer le chlorate de potassium par l'acide fluosilicique. Il se forme du fluosilicate de potassium insoluble et de l'acide chlorique qu'on décante et que l'on sature par la soude.

Le fluosilicate de potassium est décomposé par l'acide sulfurique qui donne de l'acide fluosilicique qui rentre dans la fabrication.

Le chlorate de soude sert presque uniquement dans l'impression en noir d'aniline.

A Salindres, on prépare le chlorate de soude directement du chlorate de chaux sans passer par le sel de potassium. On ne fait pas la double décomposition avec du carbonate de soude, parce que les séparations par lavages ne se font pas assez facilement et qu'il faut trop de carbonate de soude.

On emploie le sulfate de soude en solution; c'est le procédé Péchinez et Cie. Voici la marche adoptée : on prend la solution contenant le chlorure et le chlorate de calcium et on la concentre. On sépare le chlorure dont les cristaux forment une masse qui surnage l'eau mère jusqu'à réduire la solution des sept huitièmes. A la fin, on ajoute de la chaux, dans la proportion de 3 molécules de CaO pour 1 de $CaCl^2$ afin de précipiter le chlorure en solution à l'état d'oxychlorure. Le liquide est alors traité par le sulfate de soude en solution. Il se précipite du sulfate de chaux et il reste en solution du chlorate et un peu de chlorure de sodium. On termine par une petite addition de carbonate de soude.

La solubilité du chlorate étant plus grande à chaud qu'à froid et celle du chlorure de sodium variant peu avec la température et étant toujours inférieure à celle du chlorate, on concentre à chaud et on pêche le chlorure de sodium. A la fin, le chlorate cristallise et est retiré à son tour. On peut aussi préparer le chlorate de soude par électrolyse comme le chlorate de potassium.

Hermite s'est proposé non pas de préparer et de recueillir l'hypochlorite de soude, mais d'électrolyser une solution de chlorure pour l'enrichir en hypochlorite, de se servir de la solution ainsi transformée pour le blanchiment, puis de réélectrolyser la solution qui a servi au blanchiment en perdant son oxygène pour le lui rendre et la mettre en état de servir indéfiniment au blanchiment.

Les cuves sont en fonte galvanisée; les cathodes sont des disques de zinc montés sur deux arbres parallèles. Les anodes sont formées par des cadres en ébonite soutenant une toile de platine.

L'électrolyte est une solution de chlorure de sodium contenant un peu de chlorure de magnésium, ou bien simplement de l'eau de mer.

Ce procédé a été proposé pour la désinfection des villes et des maisons en électrolysant l'eau de mer qui devient alors une eau riche en hypochlorite et par conséquent utilisable. Les essais faits à la ville du Havre n'ont pas paru excellents.

## Peroxyde de sodium $Na^2O^2$.

On prépare le bioxyde de sodium solide, dans l'industrie, par l'action de l'air sur le métal vers 300°.

On obtient une solution de peroxyde, utilisée pour le blanchiment, en chauffant graduellement jusqu'au rouge clair un mélange de chaux et de magnésie avec le nitrate alcalin, puis en oxydant à 500° la masse obtenue dans un courant d'air, et, enfin, en traitant le produit pulvérisé par l'eau.

Avec les dimensions énumérées on électrolyse 28 kilogrammes de chlo de sodium par vingt-quatre heures.

L'anode ne s'use presque pas à cause de la non-formation d'hypochlorite

Höpfner a proposé cependant de construire les anodes en ferrosilicium au de charbon ou de platine. Il est bien difficile à l'heure actuelle, étant donn mystère dont s'entourent les industriels qui pratiquent l'électro-chimie. parler de l'économie réalisée par ces procédés.

Dans le procédé Hulin on électrolyse de la cryolithe ou même du chlorur sodium avec une cathode de plomb. On obtient un alliage de plomb e

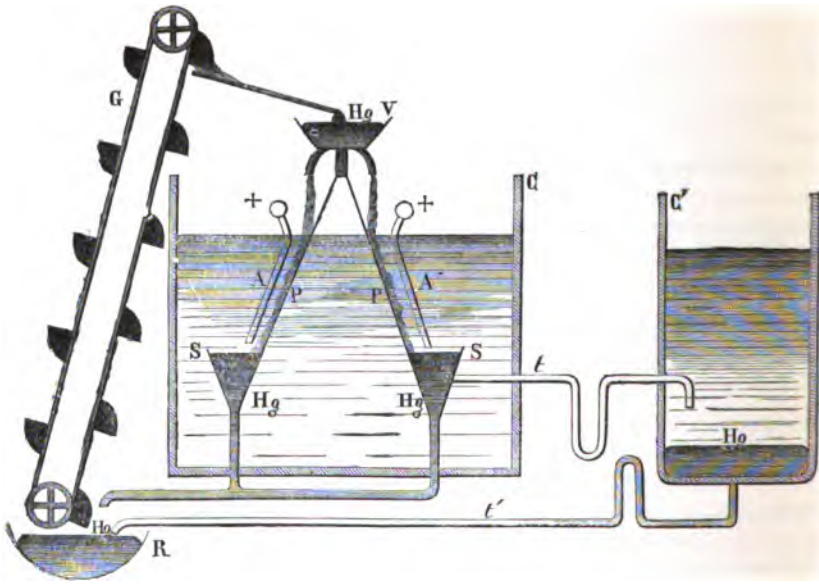



Fig. 176. — Appareil de Hermite et Dubosc (d'après Gall).

sodium à 25 p. 100 de sodium qui, par l'action de l'eau, donne de la soud du plomb sous la forme spongieuse utilisable pour la fabrication des plaq d'accumulateurs.

Ce qui paraît devoir limiter l'industrie de la soude par l'électrolyse, c'es production d'une quantité de chlore beaucoup plus considérable que celle besoins des industries qui se servent de chlore.

## Fabrication du chlorate et de l'hypochlorite de soude.

Un premier procédé de préparation du chlorate de soude consiste à déc poser le chlorate de potassium par l'acide fluosilicique. Il se forme du flu licate de potassium insoluble et de l'acide chlorique qu'on décante et que sature par la soude.

Le fluosilicate de potassium est décomposé par l'acide sulfurique qui do de l'acide fluosilicique qui rentre dans la fabrication.

Le chlorate de soude sert presque uniquement dans l'impression en d'aniline.

A Salindres, on prépare le chlorate de soude directement du chlorate de chaux sans passer par le sel de potassium. On ne fait pas la double décomposition avec du carbonate de soude, parce que les séparations par lavages ne se font pas assez facilement et qu'il faut trop de carbonate de soude.

On emploie le sulfate de soude en solution; c'est le procédé Péchinez et Cie. Voici la marche adoptée : on prend la solution contenant le chlorure et le chlorate de calcium et on la concentre. On sépare le chlorure dont les cristaux forment une masse qui surnage l'eau mère jusqu'à réduire la solution des sept huitièmes. A la fin, on ajoute de la chaux, dans la proportion de 3 molécules de CaO pour 1 de $CaCl^2$ afin de précipiter le chlorure en solution à l'état d'oxychlorure. Le liquide est alors traité par le sulfate de soude en solution. Il se précipite du sulfate de chaux et il reste en solution du chlorate et un peu de chlorure de sodium. On termine par une petite addition de carbonate de soude.

La solubilité du chlorate étant plus grande à chaud qu'à froid et celle du chlorure de sodium variant peu avec la température et étant toujours inférieure à celle du chlorate, on concentre à chaud et on pêche le chlorure de sodium. A la fin, le chlorate cristallise et est retiré à son tour. On peut aussi préparer le chlorate de soude par électrolyse comme le chlorate de potassium.

Hermite s'est proposé non pas de préparer et de recueillir l'hypochlorite de soude, mais d'électrolyser une solution de chlorure pour l'enrichir en hypochlorite, de se servir de la solution ainsi transformée pour le blanchiment, puis de réélectrolyser la solution qui a servi au blanchiment en perdant son oxygène pour le lui rendre et la mettre en état de servir indéfiniment au blanchiment.

Les cuves sont en fonte galvanisée; les cathodes sont des disques de zinc montés sur deux arbres parallèles. Les anodes sont formées par des cadres en ébonite soutenant une toile de platine.

L'électrolyte est une solution de chlorure de sodium contenant un peu de chlorure de magnésium, ou bien simplement de l'eau de mer.

Ce procédé a été proposé pour la désinfection des villes et des maisons en électrolysant l'eau de mer qui devient alors une eau riche en hypochlorite et par conséquent utilisable. Les essais faits à la ville du Havre n'ont pas paru excellents.

### Peroxyde de sodium $Na^2O^2$.

On prépare le bioxyde de sodium solide, dans l'industrie, par l'action de l'air sur le métal vers 300°.

On obtient une solution de peroxyde, utilisée pour le blanchiment, en chauffant graduellement jusqu'au rouge clair un mélange de chaux et de magnésie avec le nitrate alcalin, puis en oxydant à 500° la masse obtenue dans un courant d'air, et, enfin, en traitant le produit pulvérisé par l'eau.

# INDUSTRIE DE L'ACIDE BORIQUE

## L'ACIDE BORIQUE ET LE BORAX

*État naturel.* — L'acide borique existe quelquefois dans la nature à l'ét de liberté, soit en dissolution dans l'eau, soit à l'état cristallisé.

C'est dans les petits lacs toscans (lagoni) alimentés par les jets gazeu (suffioni) qui sortent du sol qu'on le trouve en solution aqueuse très dilué

Plus rarement, on rencontre l'acide cristallisé dans les cratères des volcan

L'acide borique entre dans la composition de certains minéraux. Ceux do on peut l'extraire facilement sont : le borax ou borate de soude, la boracite q est un chloroborate de magnésie.

Il arrive que l'acide borique et la silice peuvent être dans le même minér combinés à la chaux (borosilicate de chaux). Enfin, on a signalé au Chili u borate de chaux.

Le *borax*, dont la formule élémentaire est $H^{20}Na^2B^4O^{17}$, qui est plus mn monique sous la forme $B^4Na^2O^7 + 10H^2O$, est quelquefois appelé *tinkal.* cristallise dans le système monoclinique et on le trouve sur les bords de ce tains lacs indiens, au Thibet et à Ceylan. On l'a aussi signalé en Perse, Californie, en Saxe, et dans les eaux de Wiesbaden, d'Aix-la-Chapelle, Bagnères-de-Luchon, de Cauterets, de Vichy, etc.

Sa densité est 1,7. Il est fort soluble dans l'eau ; il est généralement effleu à la surface.

La *boracite*, dont la formule est $Mg^6B^{16}O^{30} + MgCl^2$, est cubique et beaucou plus dense que le borax (D = 2,91). On sait que ses propriétés optiques o conduit Mallard à considérer ce minéral comme devant sa symétrie cubiq apparente au groupement de douze individus orthorhombiques.

La boracite est pyro-électrique, soluble dans les acides chlorhydrique nitrique.

On emploie aussi pour l'extraction de l'acide borique la stassfurti $2B^8O^{15}Mg^3 + MgCl^2$ qui contient 62,57 p. 100 d'acide borique. L'acide chlorh drique la décompose facilement à chaud (Krause, *Bull. Soc. chim.*, XXV, 478

Les borates de chaux sont de plusieurs espèces.

Un borate terreux trouvé en Californie a été dédié à Price ; c'est la *Pricéi* dont l'aspect rappelle celui de la craie. Sa formule se rapproche de $B^6O^7Ca$ - $10H^2O$. Elle fait partie des falaises des côtes de l'Orégon.

Desmazures a trouvé un borate de chaux en Turquie en 1869.

Le borate de chaux et de soude connu sous le nom de *boronatrocalcite* est l'une des plus importantes matières premières utilisées pour l'extraction de l'acide borique dans l'Amérique du Nord. En Allemagne, elle sert à la fabrication du borax.

La *boronatrocalcite* est représentée par la formule :

$$Na^2B^4O^7, 2CaB^4O^7, 18H^2O.$$

On trouve ce minéral en quantités considérables au nord du Chili, à Maricunga, à Pedernal et à Ascotan ainsi que dans la République Argentine. Il renferme pratiquement jusqu'à 34 p. 100 d'acide borique anhydre, comme par exemple à Ascotan, et souvent 12 et 13 p. 100 dans d'autres districts.

## Préparation de l'acide borique.

On extrait l'acide borique des lagoni et de la boronatrocalcite ; on emploie surtout la boronatrocalcite qui est aussi utilisée lorsque l'on veut préparer du borax et qu'on ne peut se procurer le borax naturel.

*Extraction de l'acide borique des lagoni.* — Le sol de la Toscane, autour des monts de Castel-Nuovo, est crevassé par des fissures d'où s'échappent des gaz et de la vapeur d'eau contenant de l'acide borique, de l'hydrogène sulfuré (1), de l'hydrogène libre et du méthane (2).

Si on entoure ces crevasses d'un petit mur en maçonnerie pétri avec de la terre glaise et que l'on fasse arriver une eau de source dans le petit bassin ainsi formé, cette eau pénètre d'abord dans les fissures du terrain d'où elle ne tarde pas à être rejetée par les jets de vapeurs qui sortent des profondeurs du sol.

L'eau s'échauffe au contact de ces émanations dont la température (3) est de 92°-99°, et, après un temps suffisant, elle se charge d'une certaine quantité d'acide borique. On la fait passer au moyen de conduites en bois dans un autre bassin analogue au premier, mais placé à un niveau inférieur du sol. Dans ce second bassin, la solution boriquée subit de nouveau l'action des jets gazeux du sol et s'enrichit en acide borique, et ainsi de suite jusqu'à ce que la solution marque 1°,3 Baumé.

On la conduit alors dans des bassins de repos où elle s'éclaircit, puis dans des bassins en plomb chauffés par des suffioni peu riches en acide borique et utilisés seulement comme sources de chaleur. On a remplacé les réservoirs en plomb par une longue feuille de plomb ondulée de 85 mètres de longueur sur 2 mètres de largeur inclinée de telle manière que la solution borique la parcoure en s'évaporant. Cela a permis d'évaporer 20 mètres cubes de liquide en vingt-quatre heures.

La solution cristallise alors dans des bacs où l'acide se dépose en entraînant des sulfates d'ammoniaque, de chaux, de magnésie et de fer dans une grande proportion pouvant atteindre 25 p. 100.

(1) Dumas pensait que l'acide borique se formait dans le sol par l'action de la vapeur d'eau sur le sulfure de bore.

(2) Ch. Sainte-Claire-Deville et Félix Leblanc, *C. R. Acad. des sc.*, XLV, p. 750 et XVII, p. 302.

(3) Payen, *Ann. de chim. et de phys.* (2), LXXVI, p. 247 et (3), I, p. 247.

Si on veut transformer cet acide en borax, on devra le traiter par le carbon de soude et faire cristalliser ; si l'on se propose de le vendre comme acide faut le raffiner en le transformant, il est vrai, d'abord en borate de soude l'addition de carbonate de soude à chaud, mais en purifiant le sel obt par plusieurs cristallisations, et en le traitant ensuite par de l'acide chlorh drique (2gr,05 d'eau pour 1 gramme de borate de soude et une quantité d'ac chlorhydrique telle que la liqueur donne avec le tournesol la couleur pel d'oignon).

L'acide qui cristallise dans cette solution acide par refroidissement, est l à l'eau froide et mis de nouveau à cristalliser. Quelquefois, les fabricants produits chimiques ajoutent un peu d'albumine à l'eau de recristallisation l'acide borique pour avoir de plus belles paillettes. Il ne semble pas démon que l'introduction de cette matière étrangère soit utile à la beauté du produ elle nuit assurément à sa pureté.

Les sources de la Toscane ont été signalées au point de vue de leurs p priétés chimiques par Hœfer et Mascagny en 1776.

Leur exploitation véritable a été créée par Claschi en 1815 ; il trouva la m dans une chute qu'il fit en 1816, dans l'un des puits qu'il avait creusés. Ce alors Larderel, sujet français, qui développa l'industrie de l'extraction de l'ac borique, au grand bénéfice de la province volcanique où se trouvent suffioni.

**Préparation de l'acide borique par la boronatrocalcite.** — La boronatr calcite peut donner en théorie 43 p. 100 de son poids en acide borique. Da l'Amérique du Nord, on traite par l'acide sulfurique le minéral en poudre fi dans des vases en plomb. On fait sécher la pâte qui en résulte, puis on chauffe au rouge dans des cylindres verticaux. L'acide borique volatil distil Il entraînerait l'excès de l'acide sulfurique contenu dans la masse chauffé aussi on fait passer les vapeurs à travers une masse de charbon porté au roug L'acide sulfurique se transforme en gaz sulfureux qui ne se condensera pa comme le ferait l'acide sulfurique, avec l'acide borique dans l'appareil de co densation formé de caisses en plomb (1).

Si on remplace la boronatrocalcite par la stassfurtite plus riche en aci borique (62,57 p. 100 au lieu de 43 p. 100) on emploie l'acide chlorhydrique lieu de l'acide sulfurique. On doit chauffer le mélange (2).

## Préparations du borax.

On prépare le borax en partant de la boronatrocalcite, ou de l'acide boriq ou du borax naturel.

**Préparation du borax par la boronatrocalcite** (3). — C'est en Allemag que cette extraction est pratiquée (4) ; on y traite le minerai venant de l'Am rique du Sud.

(1) Gutzkow, *Bull. Soc. chim.*, XXI, p. 471.
(2) Krause, *Bull. Soc. chim.*, XXV, p. 478.
(3) Voir C. Chabrié, Bore (Industrie), *Dict. de chim.*, de Wurtz, 2e suppl., 10e fasc., p. 7
(4) *Bull. Soc. chim.* (3), I, 220.

Le procédé actuellement mis en œuvre est le même qui a été imaginé par Payen, en 1850, qui l'installa à Javelle, puis plus tard par Boyer. On l'appelle maintenant du nom de celui qui l'a indiqué en Allemagne, F. Witting (1888).

La boronatrocalcite est broyée, délayée dans trois ou quatre fois son poids d'eau bouillante et saturée par le carbonate de soude en léger excès.

La principale difficulté du travail est due à la présence d'une quantité souvent considérable de sulfate de calcium, qui donne du sulfate de soude et du carbonate de chaux, ce qui rend ainsi les lavages lents, difficiles et coûteux.

Après ébullition, on laisse reposer et cristalliser.

On lave les résidus avec de l'eau à l'ébullition et on passe au filtre-presse. On concentre les eaux ou bien on les utilise pour de nouvelles opérations.

On obtient ainsi le *borax cru* ou brut qui est alors raffiné par une nouvelle dissolution dans l'eau, à laquelle on ajoute un peu d'hypochlorite de soude pour détruire la coloration provenant de la matière organique.

Malgré tout le travail que donne cette épuration (traitements à chaud, nombreuses évaporations et lavages interminables), ce mode de traitement est préférable au traitement par les acides qui détruit le matériel, occasionne une perte en soude utilisable et produit un acide borique fort impur.

Payen l'avait bien vu, il y a plus de cinquante ans. Il dut alors son échec à la difficulté de se procurer un minerai à bon marché, dans un pays où les transports étaient laborieux. Mais son procédé était bon puisque Witting l'a employé de nos jours avec succès.

Aussi, pendant plusieurs années, le borate de chaux de Turquie, découvert en 1869 par Desmazures, a constitué une matière première plus économique. On traitait ce borate par le carbonate de soude. Suilliot (1) séparait l'excès de soude par un courant d'acide carbonique. David a montré que cette réaction doit être faite à 40° pour donner de très bons résultats. Ainsi perfectionné, le procédé de Suillot fournit le borax à bon marché.

**Préparation du borax artificiel.** — Payen et Costa établirent à Paris la première grande fabrique de borax artificiel vers 1815. Payen fit aussi remarquer que le borax ordinaire qui est prismatique peut cristalliser sous la forme octaédrique en cristaux dont la formule est $Na^2B^4O^7 + 5H^2O$, si l'on dissout le borax prismatique dans l'eau bouillante de manière que cette solution, en ébullition, marque 30° Baumé, et que l'on recueille ce qui se dépose entre 70° et 56° pendant le refroidissement.

Au-dessous de 56° c'est le borax prismatique qui se dépose (2).

La variété octaédrique se fendille moins que la variété prismatique, par l'action des variations de la chaleur (3).

Pour préparer le borax ordinaire, on fait d'abord dissoudre à la température de l'ébullition 1 200 kilogr. de carbonate de soude cristallisé dans 1 500 kilogr.

(1) SUILLIOT, *Bull. Soc. chim.* (3), I, p. 356.

(2) PAYEN, *Ann. de chim. et de phys.*, II, p. 322. — ROBIQUET et MARCHAND, *Ann. de chim. et de phys.* (2). VIII, p. 359. — ROBIQUET, *Ann. de chim. et de phys.* (2), XI, p. 205. — LAURENT, *Ann. de chim. et de phys.* (2), LXVII, p. 215.

(3) *Ann. de chim. et de phys.* (2), XXXVII, p. 409.

d'eau ; puis, on y verse 1 000 kilogr. d'acide borique par petites portions a d'éviter un dégagement trop violent d'acide carbonique.

L'opération est faite dans des récipients en bois doublés de plomb. On él la température jusqu'à 104°-105° par un chauffage à la vapeur et on lai reposer douze heures afin de permettre aux matières insolubles d'avoir le ter de se déposer. Ensuite, la solution est dirigée dans d'autres bacs en bois d blés de plomb où elle cristallise en trois ou quatre jours.

Les cristaux sont détachés de la paroi et les eaux mères rentrent dans fabrication ou sont évaporées à part pour que l'on en retire le sulfate de sou

Pour raffiner le borax on le dissout par petites fractions dans de l'eau bo lante en ajoutant 5 kilogr. de carbonate par 100 kilogr. de borax.

A la fin, la liqueur doit marquer 22° Baumé ; alors, on laisse reposer d heures, puis on décante dans des grands récipients placés dans un endroi l'abri des trépidations du sol. La cristallisation se fait alors tranquillement lentement (vingt à vingt-cinq jours).

On obtient de grands cristaux prismatiques et transparents.

**Procédés récents.** — On a proposé, pour obtenir le borax, de traiter borates de chaux en bouillie avec de l'eau par le fluorure de sodium (Schus et Wilhelmy, en 1897). L'opération se fait le mieux à 100° ; le fluorure de c cium se dépose bien.

Si l'on veut avoir de l'acide borique mélangé avec le borax, on ajoute l'acide fluorhydrique et du carbonate de soude à la place de fluorure de sodiu La méthode peut servir aussi à préparer l'acide borique exempt de borax ; supprime alors le carbonate alcalin.

Rickmann, en 1898, a conseillé de décomposer les minerais de borates na rels par le fluorure de silicium.

**Extraction du borax naturel.** — Nous avons dit qu'on trouve du bo dans l'Inde et surtout en Amérique. Non loin des geysers de la Californie, exi un lac (*borax lake*) d'où le borax a pu être retiré par grandes quantités s forme de limon extractible par des dragues.

Le produit brut doit être purifié. On le lave, à cet effet, avec de l'eau fro pure ou contenant 5 p. 100 de carbonate de soude, puis on le dissout dans l'eau bouillante contenant 12 grammes de carbonate de soude pour 100 gramm de borax impur, et on laisse cristalliser.

On voit que l'on peut prendre divers procédés pour préparer le borax, m il est plus simple d'obtenir ce dernier en partant de la boronatrocalcite.

*Usages de l'acide borique.* — L'acide borique sert à faire le vert Guign à enduire les mèches des bougies qui, après avoir été imbibées d'une solut faible d'acide borique et d'acide sulfurique, brûlent régulièrement, se courb en dehors de la flamme et donnent une perle qui tombe en entraînant les c dres de la mèche.

On a employé l'acide borique pour le vernissage de porcelaines spéciales, comme ignifuge en enduisant les étoffes d'une solution de borate d'ammoniu

On se sert de certains borates de soude, de zinc et de manganèse, dans fabrication des vernis.

L'un des emplois assez considérable de l'acide borique est celui qui consiste à préparer des solutions antiseptiques pour la médecine et la chirurgie. A la vérité, le pouvoir antiseptique est faible; on a même été jusqu'à le mettre en doute. La solubilité de l'acide borique dans l'eau est indiquée pour les températures variant de 0° à 102° dans le tableau suivant. Les nombres d'acide en grammes se rapportent à un litre de solution.

| | Anhydride. | Acide hydraté. |
|---|---|---|
| A 0° | 11,00 | 16,47 |
| 12° | 16,00 | 29,20 |
| 20° | 22,49 | 39,92 |
| 40° | 39,50 | 69,91 |
| 62° | 64,50 | 114,16 |
| 80° | 95,00 | 168,15 |
| 102° | 164,50 | 291,16 |

La solubilité dans l'acide chlorhydrique étendu est plus grande que dans l'eau, mais il n'y a pas de combinaison entre l'acide borique et l'acide chlorhydrique (1).

En chirurgie, on ne peut employer une solution aqueuse plus concentrée que celle qui correspond à la température de 15°.

Elle contient 3gr,57 p. 100 d'acide borique, ainsi que l'a fait observer le chirurgien Nicaise.

Le borax sert aussi en bijouterie et en orfèvrerie et dans les industries où sa propriété de dissoudre les oxydes métalliques peut être utilisée.

(1) A. Ditte, *C. R. de l'Acad. des sc.*, LXXXV, p. 1069.

# INDUSTRIE DU CHLORE

Historique. — Le chlore a été entrevu par Glauber au XVII[e] siècl découvert par Scheele en 1774, et ses propriétés oxydantes si précieuses l'industrie ont été étudiées par Lavoisier et par Berthollet dans les année suivirent le travail magistral de Scheele. Mais ce ne fut qu'en 1806 que Lussac et Thénard montrèrent que ce gaz ne contient pas d'oxygène, et s ment en 1810 que Davy le reconnut comme élément. Le nom *chlorine* lui donna fut changé par Ampère en celui de Chlore.

Berthollet a fondé en 1785 à Javelle l'industrie du chlore, en fabriquant solution de chlore dans la potasse, dont il signala le pouvoir décolorant. fut mis au courant du procédé et l'installa à Glasgow chez son parent Gregor.

En 1798 (23 juin) Ch. Tennant prit un brevet pour neutraliser la chau strontiane et la baryte par le chlore et fit le chlorure de chaux liquide ; il fabriqua le chlorure de chaux solide. Son premier brevet valable sur dernière invention est du 30 avril 1799, année où il fonda l'usine de S Rollox qui a été l'une des plus grandes du monde pour cette indus (Voy. Lunge, traduction Naville, *Industrie de la soude*, Masson, Paris.)

1° **Préparation au moyen du peroxyde de manganèse.** — La prépara du chlore par le peroxyde de manganèse est due à la réaction class suivante :

$$MnO^2 + 4\,HCl = MnCl^2 + Cl^2 + 2\,H^2O.$$

Dans l'industrie, lorsque l'on emploie encore l'oxyde de manganèse o le traite pas en général directement par l'acide chlorhydrique, mais pa mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique; c'est la réactio Berthollet.

Si l'on calcule les proportions des composés réagissants d'après la for suivante :

$$MnO^2 + 4\,NaCl + 2\,SO^4H^2 = 2\,SO^4Na^2 + MnCl^2 + 2\,H^2O + 2\,Cl,$$

on doit opérer à 120° pour que la réaction soit complète; si on mêle mêmes produits conformément à l'opération :

$$MnO^2 + 2\,NaCl + 3\,SO^4H^2 = SO^4Mn + 2\,SO^4NaH + 2\,H^2O + Cl^2,$$

on obtient le rendement prévu en chauffant seulement à 100°, au moye jets de vapeur envoyés dans le mélange.

Les vases dans lesquels est faite cette préparation sont des sortes de bonbonnes en grès ou en pierre à double fond.

Sur le double fond percé on place les composés solides, puis on ferme le couvercle qui est percé de trois ouvertures. Par l'une on verse l'acide, par l'autre passe le conduit qui amène la vapeur sur le double fond, par la troisième le chlore produit peut se dégager.

Les oxydes naturels de manganèse pouvant donner du chlore sont : la *pyrolusite* dont la formule est $MnO^2$ et la forme celle du prisme orthorhombique lorsque le produit est pur ; la *polyanite* de même composition chimique mais possédant une dureté supérieure (6,5 à 7 au lieu de 2 à 2,5) ; la *braunite*, $Mn^2O^3$, que l'on trouve en octaèdres à base carrée et dont une variété, la *marceline*, renferme du silicate de manganèse $SiO^3Mn$ ; la *manganite* ou *acerdèse* qui est un sesquioxyde hydraté ; la *haussmannite* qui est l'oxyde salin, $Mn^3O^4$, et la *psilomélane* constituée par un mélange de *manganite* et de manganite de baryum $MnO^2.BaO$.

Il faut, lorsque l'on se sert d'un oxyde de manganèse naturel pour préparer le chlore, éviter les échantillons renfermant des bases salifiables, telles que la chaux, la baryte, l'oxyde de fer, etc., qui fixeraient la quantité d'acide nécessaire à leur neutralisation sans profit pour la production du chlore.

Aussi, fait-on avec soin l'essai des manganèses commerciaux afin de savoir quel poids du produit est nécessaire pour donner une quantité déterminée de chlore. On y dose l'oxygène, l'acide carbonique, l'eau, etc. On n'emploie jamais un produit renfermant plus de 40 p. 100 d'impuretés.

La matière première ayant quelque valeur étant le peroxyde de manganèse, les efforts des savants et des industriels ont été dirigés vers la récupération du manganèse et sa réoxydation, afin de pouvoir préparer une quantité indéfinie de chlore avec une masse déterminée, sans cesse régénérée, d'oxyde manganique. La première tentative célèbre, pratique, encore mise en usage dans beaucoup d'établissements est due à Weldon, publiciste anglais, que sa profession ne paraissait nullement préparer à un aussi beau succès industriel. Son procédé consiste en trois opérations :

1° Neutralisation du résidu acide au moyen du carbonate de chaux ; c'est le déferrage ;

2° Précipitation de la solution de manganèse par la chaux ;

3° Oxydation du précipité d'hydrate de manganèse par un courant d'air afin de régénérer un oxyde supérieur du manganèse susceptible de donner du chlore lorsqu'on le traitera par de l'acide chlorhydrique ou, ce qui revient au même, par un mélange d'acide sulfurique et de sel marin.

Ces réactions n'étaient pas nouvelles lorsque Walter Weldon prit ses premiers brevets (26 janvier 1867 et 14 août 1868), mais sa découverte consistait en ce qu'il avait trouvé que l'oxyde manganeux précipité en présence d'un excès de chaux s'oxyde facilement par l'action d'un courant d'air.

Sans la chaux, l'air donnerait seulement un manganite manganeux :

$$2\,MnO,H^2O + O = MnO,MnO^2 + 2\,H^2O,$$

tandis qu'avec de la chaux, on a :

$$2\,MnO,H^2O + CaO + 2\,O = CaO,2\,MnO^2 + 2\,H^2O.$$

On n'a pas, je crois, isolé ce bimanganite de chaux, mais tout se p comme s'il existait.

Le courant d'air peut être de courte durée, mais il doit être violent c sert également d'agitateur, comme les jets de vapeur d'eau d'ailleurs sont dirigés dans la masse afin de maintenir le magma boueux des oxyde calcium et de manganèse à 55°. On juge que l'opération est terminée lor le liquide provenant de la filtration d'une petite quantité de la boue ne d plus avec le chlorure de chaux un précipité brun foncé d'oxyde de mangan

Il faut envoyer, à l'aide de puissantes machines soufflantes, 8000 mè cubes d'air (chiffre moyen) pour régénérer 1000 kilogrammes de peroxyd manganèse.

Les figures suivantes permettent de suivre la marche des opérat (fig. 177, 178 et 179).

On introduit le lait de chaux dans la tour de Weldon en deux fois. Cor pour précipiter le manganèse de deux molécules de chlorure de manganès faudrait deux molécules de chaux, puis, comme pour fournir la quantit chaux nécessaire à la formation du bimanganite, il faudrait encore molécule de chaux pour donner avec les deux molécules de peroxyd manganèse ce bimanganite, il en résulte qu'il faut trois molécules de ch pour deux molécules de chlorure de manganèse ou $1^{mol},5$ de chaux une molécule de sel de manganèse. La théorie et la pratique sont tout à d'accord; seulement, au lieu d'ajouter d'abord une molécule de chaux, $0^{mol},5$, on trouve plus avantageux de mettre d'abord $1^{mol},25$ de chaux, $0^{mol},25$. On obtient ainsi de meilleurs résultats, la précipitation de l'ox de manganèse se faisant mieux en présence d'un petit excès de chaux.

Le lait de chaux employé doit être concentré. Il renferme 320 à 355 gram d'oxyde CaO par litre.

Les boues de déferrage sont en général perdues. Il est nécessaire de f marcher la soufflerie afin que l'air traverse la solution du sel manganeux av que l'on ajoute la chaux. Autrement, le contenu de la tour pourrait faire p en masse et l'on serait conduit à des dépenses considérables.

Jezler a modifié le procédé Weldon en filtrant le précipité de bimangan en l'agitant à l'air, le chauffant à 40° et l'épuisant par l'eau pour lui enl tout le chlorure de calcium. Le résidu, chauffé jusqu'à prendre une cou noire, s'attaque bien pour donner le chlore comme le bioxyde naturel. Dan procédé *Dunlop* qui a, comme celui de Weldon, été pratiqué chez *Tenna* Glasgow, on précipite les résidus de manganèse à chaud et sous pression le carbonate de calcium, puis le carbonate de manganèse obtenu est cha à l'air à 300°-400° dans des fours à étages où circulent des wagonnets transportent la matière des endroits moins chauds vers ceux où la températ est plus élevée pendant trente-six heures. *Reychler* (*Mon. sc.*, 3 (II), 1 1891) a obtenu un résultat aussi bon plus rapidement en calcinant v ment, sur une tôle et à feu nu, le carbonate, à la température inférieu celle du rouge. On a ainsi une matière qui contient 60-75 p. 100 de bioxyd manganèse, mais qui n'est pas exempte d'acide carbonique. On améliore produit en le mouillant d'un peu d'eau et d'acide nitrique correspond suivant l'expression de Reychler, au tiers ou au quart de l'oxyde mangan

*rémanent*. Puis, on dessèche, on calcine pendant deux heures à 125-260°.

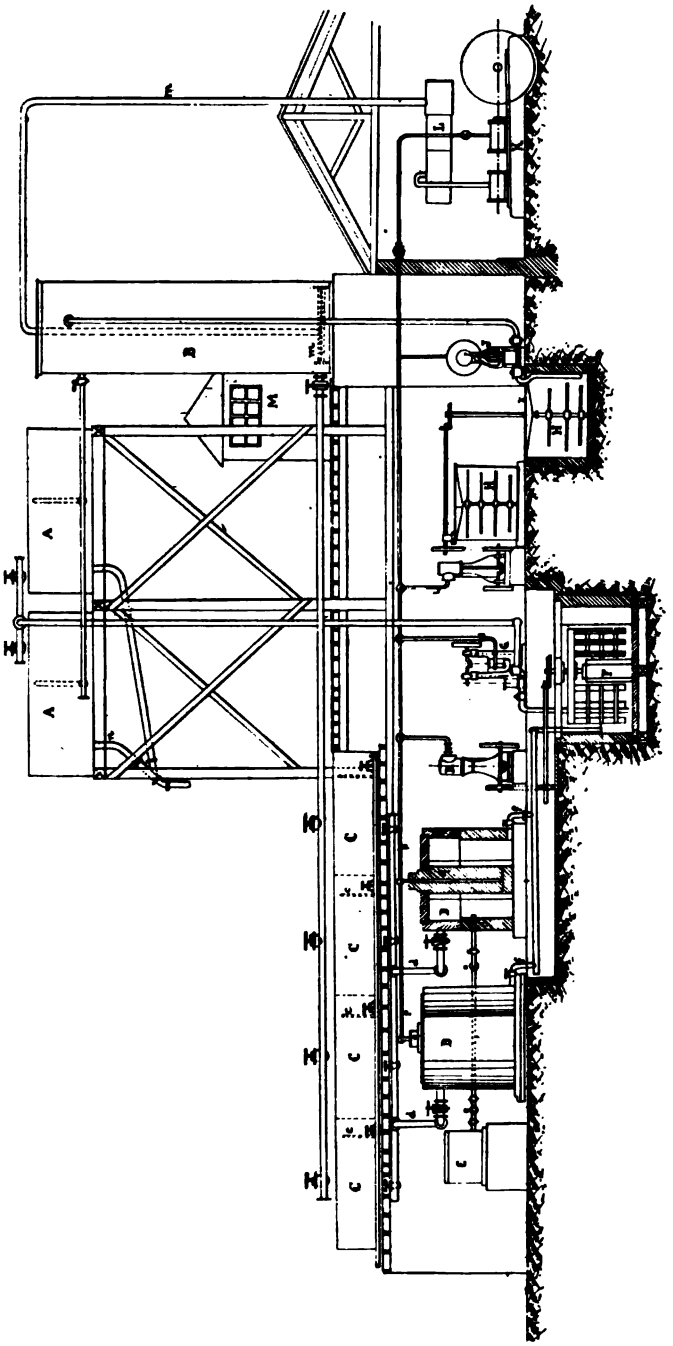


Fig. 177. — Appareil Weldon pour la fabrication du chlore. — AA, bacs de dépôt de la liqueur de manganèse saturée; B, oxydeur; CC, déposantes pour boue de manganèse régénéré; *cc*, tuyaux articulés pour décanter la solution claire de $CaCl^2$ après dépôt de la boue de manganèse; DD, vase pour la génération du chlore; *dd*, tuyau d'amenée des boues aux vases à chlore; E, générateur de chlore au moyen du manganèse naturel; *e*, tuyau d'amenée aux vases à chlore; F, puits de saturation avec agitateurs mécaniques et son moteur R; *f*, vidange des stills allant aux puits de saturation; G, pompe à vapeur pour monter la liqueur saturée; HH, agitateurs pour préparer le lait de chaux avec tamiseur *r*; J, pompe pour monter le lait de chaux; KL, pompe à air et réservoir d'air; *m*, tuyau distribuant l'air dans l'oxydeur; M, laboratoire; *n*, tuyaux pour l'enlèvement du dépôt dans les déposantes à liqueur saturée; *p*, tuyauterie de vapeur alimentant les stills; *q*, tuyau de vapeur en pierre pour chauffer les stills.

On condense les vapeurs nitreuses dont la quantité correspond aux neuf dixièmes de l'acide employé et on obtient un excès de bioxyde de manganèse

exempt d'acide carbonique, mais retenant des traces d'acide nitr

Élévation 1/2 coupe.

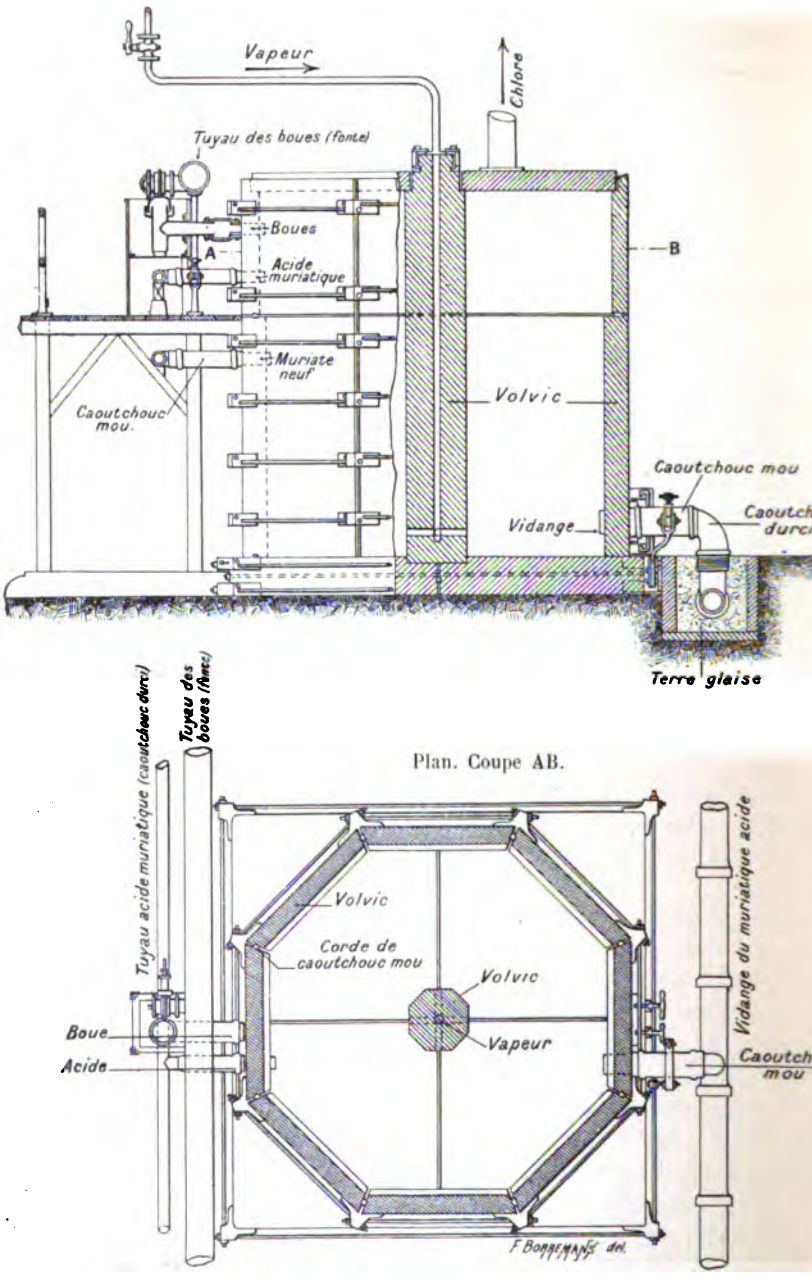



Fig. 178 et 179. — Vase à chlore. (Échelle = 1/40.)

*L. Lunge* a entrepris avec *Zahorsky* des recherches sur le rôle du chlo de calcium dans le procédé Weldon. Weldon a reconnu l'utilité de ce sel

la régénération du manganèse. *Lunge* a montré que cela était dû à ce que la chaux est plus soluble dans le chlorure de calcium que dans l'eau, à la condition que l'on opère à une température supérieure à 40°; et l'explication de ce phénomène tient à ce qu'à partir de 40° il y a formation d'un oxychlorure cristallisable dont la formule est $3CaO.CaCl^2$, $15H^2O$. Aussi la solubilité de la chaux augmente-t-elle proportionnellement à la quantité de chlorure de calcium. Il est à remarquer que le chlorure de calcium dissout aussi le peroxyde de manganèse.

*Lunge* (*Journ. of the Soc. of chem. Ind.*, novembre 1892) a fait des expériences de laboratoire dans lesquelles les conditions de l'opération Weldon sont aussi bien reproduites qu'il est possible et il a trouvé qu'on obtient le maximum de peroxyde de manganèse régénéré quand il y a dans le mélange trois molécules de chlorure de calcium pour une molécule d'oxyde de manganèse.

Il est à remarquer que la présence du chlorure de calcium en excès retarde d'abord l'oxydation du manganèse qu'elle favorise ensuite; il est non moins curieux de faire observer que ce sel n'agit pas seulement comme dissolvant de la chaux puisque les chlorures de sodium ou de potassium, qui en solution de 5 à 10 p. 100 dissolvent à 50° environ 30 à 40 fois plus de chaux que l'eau pure, n'ont pas une action aussi efficace que le sel correspondant de calcium.

L'explication de Lunge se basant sur la remarque de Weldon (*Chem. News*, 20-109) que le chlorure de calcium est un dissolvant des oxydes du manganèse, et que tous les sels de manganèse en dissolution retardent l'oxydation de l'hydrate manganeux en suspension, est qu'il se forme d'abord une dissolution d'hydrate manganeux qui retarde en effet l'oxydation, mais qu'il se produit à côté un peu de peroxyde de manganèse, ou mieux de manganite $CaMnO^3$, qui se dissout aussi en donnant une liqueur couleur lie de vin. Comme ce manganite favorise l'oxydation, il en résulte une sorte de lutte entre la solution de protoxyde qui est retardatrice et celle de peroxyde qui agit en sens inverse. A mesure que l'oxydation se produit, l'effet de la seconde l'emporte et finalement donne les bons résultats que l'expérience a prouvés.

2° **Préparation au moyen des sels de cuivre.** — C'est le procédé *Deacon*, dont le grand mérite a été d'utiliser le gaz chlorhydrique provenant de la fabrication du sulfate de soude. Cet acide dévastait les campagnes autour des soudières et était pour les industriels un résidu de fabrication leur attirant beaucoup d'ennuis. L'inconvénient du procédé Deacon est de donner du chlore dilué; aussi, on prend toujours le gaz chlorhydrique venant de trois fours à sulfate de soude de manière à éviter d'employer de l'acide dilué venant de la fin d'une opération.

Les gaz passent dans un système de vingt-quatre tubes en fonte chauffés à la température de 400° et contenus dans une grande chambre en briques réfractaires. C'est le *surchauffeur ou réchauffeur* (fig. 180, 181).

Ensuite vient le *décomposeur*, chambre à double enveloppe. Dans l'enveloppe extérieure circulent les gaz de la combustion.

Dans la chambre centrale se trouvent des caisses en fonte contenant, la pre-

mière, des tubes de poterie verticaux, dans lesquels tombent les pouss

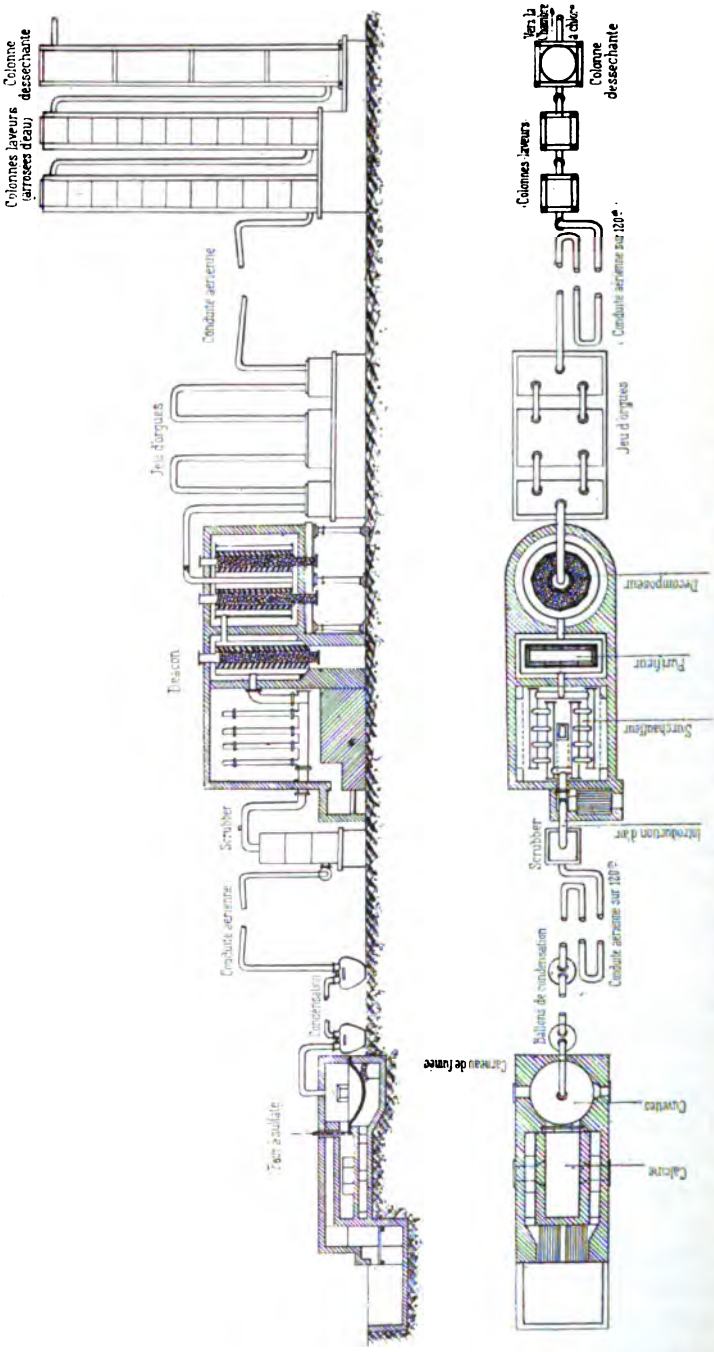



Fig. 180 et 181. — Appareil Deacon pour la fabrication du chlore.

abondantes des gaz ; dans les suivantes se trouve la *matière décompos* formée de briques poreuses, imprégnées du sel de cuivre.

L'explication de M. Hensgen est exprimée par les formules :

$$CuSO^4 + 2HCl = CuCl^2 + SO^4H^2 ;$$
$$CuCl^2 + SO^4H^2 + O = CuSO^4 + H^2O + Cl^2 ;$$

cette action est complète avec de l'oxygène, incomplète avec de l'air.

En réalité, on prend du chlorure de cuivre et l'on a :

$$6\,CuCl^2 = 2(Cu^2Cl^2 + CuCl^2) + 4\,Cl ;$$
$$2(CuCl^2 + Cu^2Cl^2) = 3\,Cu^2Cl^2 + 2\,Cl ;$$
$$Cu^2Cl^2 + O = CuO,CuCl^2 ;$$
$$CuO.CuCl^2 + 2\,HCl = 2\,CuCl^2 + H^2O.$$

On a donc à la sortie, du chlore, de l'oxygène, de l'air, de l'eau et de l'acide chlorhydrique non décomposé (50 p. 100 de HCl non décomposé). On obtient un mélange gazeux renfermant 15 p. 100 de chlore.

Les gaz refroidis traversent un appareil de condensation qui retient tout l'acide chlorhydrique, puis sont desséchés dans de l'acide sulfurique à 60° provenant de la tour de Glover. Cet acide retient un peu de chlore ; aussi l'emploie-t-on de préférence dans la préparation du chlore par le procédé de Berthollet.

Le grand mérite de la méthode de Deacon est d'avoir réalisé une économie sur les matières premières, le combustible et surtout sur le personnel. Un ouvrier doit toujours se trouver sur le four de Deacon et en surveiller la température à l'aide d'un pyromètre spécial très simple qui consiste à y introduire fréquemment un petit cylindre métallique d'un poids déterminé qu'il jette ensuite dans un poids d'eau constant dont il mesure l'élévation de la température à l'aide d'un thermomètre à mercure. Des tables fournissent, en face de l'indication de ce thermomètre, celle de la température correspondante du cylindre métallique, c'est-à-dire celle du four.

*Hasenclaver*, directeur de la fabrique « La Rhenania », d'Aix-la-Chapelle, a imaginé des appareils permettant d'employer, dans le procédé Deacon, le gaz chlorhydrique dilué venant de fours à moufle. *Kolb* a fait mieux en faisant passer le gaz chlorhydrique, venant des fours à soude, à travers une colonne de fonte contenant du chlorure de sodium afin de retenir l'acide sulfurique et le gaz sulfureux qui nuisent aux appareils de Deacon.

*Péchiney* et C^ie^ (brevet français n° 217734, 28 nov. 1891 — 25 février 1892) a pris un brevet pour préparer à l'aide de la dissolution aqueuse d'acide chlorhydrique le mélange de gaz chlorhydrique et d'eau nécessaire pour le procédé Deacon et d'autres analogues que nous examinerons plus loin.

L'appareil de Péchiney est fondé sur le même principe que celui d'Hasenclaver en ce qu'il a pour but de faire dégager le gaz chlorhydrique de sa dissolution au moyen de l'acide sulfurique, et de concentrer le liquide dans une tour analogue à la tour de Glover. La liqueur acide chemine de haut en bas, les gaz chauds produits par des foyers latéraux de bas en haut ; ces gaz entraînent le gaz chlorhydrique dans l'appareil de Deacon.

*C. Lunge* et *Ed. Marmier* ont publié une fort intéressante étude sur le procédé Deacon, par laquelle je terminerai ce qui lui est relatif.

Tout d'abord Lunge a fait remarquer que tout n'avait pas été dit par Deacon

et par ses collaborateurs, à cause sans doute du peu de temps qui sépara vention qui date de 1870, de la mort prématurée de son auteur (1876). Le moire principal de Deacon est de 1872 (*Chem. News*, 1872, p. 725); trouve une méthode scientifique excellente qui fait reconnaître la collabora de F. Hurter qui travailla avec Deacon. Peu de publications suivirent, quoi la méthode fût l'objet de beaucoup de recherches, parce que l'industrie, qui d'abord enthousiasmée du résultat, en fut éloignée ensuite par les frais premier établissement. Elle fait à présent un usage très répandu de cette inv tion qui fournit presque tout le chlorure de chaux utilisé pour le blanchim

Lunge et Marmier (*Zeit. f. ang. Chem.* 1897, n° 4) ont repris expérimentalem l'étude complète relative aux proportions de gaz chlorhydrique et d'air a ou sans vapeur d'eau et à des températures très variables de 390° à 5 Ils ont constaté qu'il est important de maintenir la température à 440° s peine de voir diminuer le rendement et qu'il est mauvais de la laisser dépas 460° parce que le chlorure de cuivre serait entraîné et que les frais serai accrus sans bénéfice dans le rendement.

Deacon dit dans son mémoire que la volatilisation du chlorure cuivrique co mence à 427°. Lunge l'a notée déjà à 390° dans les conditions d'entraînem de l'appareil industriel.

Donc, le réglage de la température a bien toute l'importance que lui avai attribuée Deacon et Hurter. Il faut la maintenir à 450-460°.

Pour ce qui a trait à l'humidité, on peut dire que vers 430° la différe de rendement entre le gaz sec et le gaz humide est grande et environ 25 p. 100; mais à 440° elle tombe à 8 p. 100 puis baisse encore quand température monte, et la diminution du rendement est d'environ 3 à 4 p. jusqu'à 530°.

*Karl Jung* et *Bernhard Steuer* se sont servis des sels de cuivre pour ré pérer le chlore des lessives de chlorure de calcium restant comme résidu d fabrication de la soude à l'ammoniaque (*Mon. sc.*, 11 (1), 372, 1897). On mélan ces lessives avec du sulfate de cuivre ; on a :

$$CaCl^2 + SO^4Cu = SO^4Ca + CuCl^2.$$

Dans la solution du chlorure de cuivre, on fait passer de l'hydrogène sulfu qui donne :

$$CuCl^2 + H^2S = CuS + 2\,HCl.$$

Le sulfure de cuivre exposé à l'air donne du sulfate qui se trouve régénéré peut être mêlé a une nouvelle solution de chlorure de calcium.

L'hydrogène sulfuré est obtenu par la réduction du sulfate de chaux (résulta de la première de ces équations) par le charbon qui donne du sulfure de ca cium que l'on traite par le procédé Chance et Claus (Voy. à l'*Industrie la soude* la description de ce procédé, à l'endroit où la régénération du souf des marcs de soude est traitée).

La solution d'acide chlorhydrique obtenue ainsi sert ensuite pour la fabric tion du chlore par le procédé Weldon au manganèse. Les petites quantités chlorure de calcium qu'il peut entraîner n'ont pas alors d'inconvénients.

3° **Préparation au moyen des composés magnésiens.** — Dans l'un des procédés Weldon dits procédés à la magnésie, on fait agir une solution concentrée d'acide chlorhydrique sur le manganite de magnésium, $MnO^2MgO$, d'où il résulte une solution de chlorures de manganèse et de magnésium et du chlore libre (un quart du chlore de l'acide employé environ). La solution est évaporée et le résidu introduit dans un four à réverbère à deux compartiments. Dans le premier, l'action de la chaleur provoque le départ de l'eau, de gaz chlorhydrique et de chlore; dans le second (la calcine), tout le gaz restant se dégage, et l'air envoyé sur le résidu le transforme en manganite de magnésie qui peut être de nouveau traité comme il a été dit.

La fusibilité de la masse formée par les deux chlorures rendait l'opération difficile à conduire; la dilution du chlore produit était un inconvénient.

On a rendu les chlorures moins fusibles par l'addition de sulfate de magnésium, dont la proportion n'est pas rigoureusement définie. Il est bon cependant de ne pas s'éloigner de la formule suivante comme résidu de calcination :

$$3\,MgSO^4 + Mn^3Mg^3O^8;$$

une lévigation enlève le sulfate de magnésie et laisse une masse noire bien attaquable aux acides.

*Reychler*, à qui l'on doit l'idée d'ajouter du sulfate de magnésie au mélange des deux chlorures, a donc pu éviter d'avoir une masse fusible à la calcination, mais, en utilisant le procédé Weldon à la magnésie, il n'avait pas pu empêcher les frais d'évaporation des solutions et la production de chlore très dilué. Il a donné l'équation qui rend compte du fait que le quart du chlore de l'acide chlorhydrique se dégage lorsque l'on attaque le produit de la calcination des chlorures par cet acide :

$$Mn^3Mg^3O^8 + 16\,HCl = 3\,MnCl^2 + 3\,MgCl^2 + 8\,H^2O + 2\,Cl^2.$$

La formule du manganite de Weldon $MnMgO^3$ n'expliquerait pas cette proportion de chlore produit.

Le procédé *P. de Wilde* et *A. Reychler* est basé sur le fait suivant : si on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sur un mélange calciné de sulfate et d'oxyde de magnésium à une température un peu inférieure au rouge naissant, l'acide est en grande partie absorbé et de l'eau se dégage. Si on chauffe alors le mélange chloruré ainsi obtenu au rouge naissant, du chlore, mêlé d'eau et de gaz chlorhydrique, est mis en liberté. Le résidu reconstitue la masse initiale capable d'absorber le chlore du gaz chlorhydrique au-dessous du rouge.

C'est la découverte de *De Wilde*. L'inconvénient du procédé est la dilution du chlore dans le mélange gazeux et sa forte teneur en gaz chlorhydrique au commencement de l'oxydation.

C'est à la suite de ces essais que *Reychler* a eu l'idée d'appliquer l'expérience de *De Wilde* au manganite de magnésie de Weldon, afin de créer, selon son expression, le procédé Weldon par voie sèche.

La masse $3\,MgSO^4 + Mn^3Mg^3O^8$ est poreuse mais assez consistante pour être mise en couches épaisses sans s'écraser.

Si on la traite par le gaz chlorhydrique à 300°, elle donne peu de chl
Vers 400-450° la réaction se fait le mieux; on peut calculer l'utilisatio
l'acide chlorhydrique par la formule suivante :

$$3\,MgSO^4 + Mn^3Mg^2O^8 + 16\,HCl = 3\,MgSO^4 + 3\,MnCl^2 + 3\,MgCl^2 + 8\,H^2O + 2$$

D'où il ressort qu'il y a un volume de chlore produit pour huit volumes de
chlorhydrique employé. Le magnésium est probablement à l'état d'oxychlo
de magnésium. D'après deux expériences de laboratoire faites par Reych
l'utilisation de l'acide chlorhydrique serait de 85 à 87 p. 100. Si l'on cha
ensuite dans un courant d'air très lent le mélange chloruré ainsi obtenu
obtient un gaz renfermant 16-20 p. 100 de chlore si la température est de 5
et qui peut atteindre 25 p. 100 de chlore si l'on atteint le rouge naissan
le rouge vif. La présence de manganèse évite en partie le dégagement d'ea
d'acide chlorhydrique produits au commencement de l'opération dans l'ex
rience de Wilde. Les gaz dégagés à la fin ne retiennent plus que 12-14 p.
de chlore.

D'après une étude critique des travaux précédents, Lunge conclut qu
substance de contact de De Wilde et Reychler ne se prête pas au tra
continu tel que celui du procédé Deacon, surtout si le gaz employé est hum
mais qu'elle peut donner de bons résultats dans le cas de travail discontinu

Suivant Lunge (*Zeit. f. ang. Chem.*, 1898, n° 48), la meilleure températ
de chloruration serait 425° et celle d'oxydation 600° ; la masse de con
n'aurait d'autre inconvénient que de former des poudres qui obstruent
intervalles de passage des gaz. C'est le défaut de toutes les substances
contact.

Le procédé de Weldon-Péchiney, communiqué à la « Society of Chemical
dustrie » par Dewar (1887), est basé sur une découverte de Graham et Davy
consiste dans le fait que le chlorure de magnésium est décomposé en ch
et magnésie sous l'action d'un courant d'air chaud (800°-1000°). Les appar
sont de Péchiney, les études chimiques ont été faites par Weldon. Le gr
inconvénient de ce procédé est l'emploi d'une température élevée, car il se
très intéressant d'extraire le chlore du chlorure de magnésium naturel.
sait, en effet, qu'on rejetait encore, en 1893, 200000 tonnes de ce sel à St
furt par an parce qu'aucune méthode pratique d'extraction du chlore n
permettait un traitement rémunérateur.

De plus, dans le procédé Solvay pour la soude à l'ammoniaque, il r
comme résidu de fabrication du chlorure de calcium provenant de l'action d
chaux sur le chlorhydrate d'ammoniaque, sel qui est lui-même le produit d
ouble décomposition entre le sel gemme et le bicarbonate d'ammoniaque
l'on pouvait extraire le chlore du chlorure de magnésium, on remplacerait
chaux par la magnésie dans la régénération de l'ammoniaque de son chlor
drate et le procédé Solvay en recevrait un nouvel essor.

C'est pourquoi Ludwig Mond, de la Compagnie Brunner et Mond pour
fabrication de la soude à l'ammoniaque, imagina une méthode nouvelle con
tant à volatiliser le sel ammoniac dans un récipient en fer doublé d'un alli
d'antimoine dont le but était de protéger le fer des vapeurs chlorhydriques.

bain de chlorure de zinc rend le dégagement gazeux plus régulier et permet de régler la température de manière qu'elle n'atteigne pas celle de la fusion de l'antimoine (435°). Les vapeurs du chlorhydrate d'ammoniaque arrivent dans un récipient où elles rencontrent de la magnésie, d'où formation de chlorure de magnésium et départ de gaz ammoniac régénéré. Le chlorure est alors traité par le procédé Weldon-Péchiney, c'est-à-dire par l'air à 1000°. En réalité, la magnésie employée par Mond est formée de 100 parties de magnésie + 70 parties d'argile + 6 parties de chaux, le tout étant aggloméré en boulets au moyen de chlorure de potassium.

Les équations sont :

$$2\,AzH^4Cl + MgO = MgCl^2,H^2O + 2\,AzH^3;$$
$$MgCl^2,H^2O + O = MgO + H^2O + Cl^2.$$

L'eau formée est partie à 550°; mais, à cette température, il y a beaucoup d'acide chlorhydrique formé.

*C. F. Townsend*, qui a fort savamment discuté ces procédés à la magnésie (*Engineering* de Londres, 24 mars 1893), s'est montré sévère pour celui de Mond. Il le trouvait surtout critiquable à cause des frais de combustible qu'il entraîne et pensait, déjà il y a dix ans, qu'il devrait céder le pas aux procédés électro-chimiques.

*Lyte* et *Steinhardt*, de Boston, ont breveté un procédé de préparation du chlore (brevet allemand L. 6577, 27 février 1891, 6 janvier 1893) par l'action de l'oxyde de manganèse régénéré sur les chlorures de magnésium et de calcium qui ne paraît pas apporter de contribution nouvelle à la question; nous nous contenterons donc d'en donner l'indication.

Pour revenir au procédé de Mond, nous parlerons des travaux de *Lunge* et *Wegeli* (*Zeit. f. ang. Chem.*, n° 49, p. 1121, 1898) qui l'ont étudié de près. Il résulte de leurs recherches que le procédé Mond ne donne que 70 p. 100 de la théorie si l'on emploie la marche continue. Dans la marche discontinue, les résultats sont meilleurs. Si l'on pouvait travailler avec un gaz exempt d'air pendant la chloruration, la meilleure température serait de 500° à laquelle le chlorhydrate d'ammoniaque est en grande partie dissocié. En pratique, les gaz renfermant 10 p. 100 d'air, on se contentera de 380°-400°, car il ne se dégage ainsi que des traces de chlore libre. A 450°, la décomposition serait déjà de 8 p. 100.

La température de l'oxydation a deux effets différents : elle agit sur le rapport entre le chlore et l'acide chlorhydrique du gaz dégagé et sur la quantité d'acide chlorhydrique que retient la masse de contact. Relativement au maximum de chlore par rapport à l'acide chlorhydrique, la meilleure température est 750° qui donne 91,3 p. 100, au lieu que le rendement baisse de 5 à 7 p. 100 pour les températures plus basses (650°) ou plus élevées (950°). Pour la décomposition complète du chlorure de magnésium il serait, par contre, avantageux d'opérer à 950°.

Si l'on veut au point de vue historique savoir quels sont les premiers savants dont il convient de citer les noms à propos des procédés que nous venons d'énumérer, on doit rappeler que Pelouze avait déjà proposé de traiter le chlorure de calcium mêlé à du sable ou à de l'argile par la vapeur d'eau à chaud,

et que Lunge et Enz ont vu que l'on obtient par cette manipulation 67 p. de la quantité d'acide chlorhydrique calculée.

Quand Solvay prit son premier brevet (10 juillet 1877) pour préparer le ch et l'acide chlorhydrique au moyen des chlorures de magnésium et de calciu il fit une chose nouvelle parce qu'il déplaça le chlore par l'air chaud, n quand il prépara l'acide chlorhydrique par l'action de la vapeur d'eau sur chlorures alcalino-terreux, il s'inspira de l'idée de Pelouze.

Solvay fit encore autre chose : la silice et l'alumine de l'argile qu'il mê aux chlorures alcalino-terreux donnaient des silicates de chaux et des alu nates de chaux et les produits mixtes renfermant les mêmes éléments. Il l'idée de les traiter par le chlore pour obtenir du chlorure de chaux mêlé silice et d'alumine, puis de les utiliser pour décomposer l'acide chlorhydrique moyen de l'air à chaud, ce qui donne du chlore et de l'eau, d'en extraire auss silice ou l'alumine pure par un traitement à l'acide chlorhydrique, enfin de employer à la place de la chaux et de la magnésie pour décomposer les lessi de sel ammoniac.

4° **Préparation du chlore au moyen de l'oxyde de nickel** (Mond). — B que cette préparation ne soit pas encore entrée dans la pratique industrie le nom de son auteur m'engage à ne pas la passer sous silence. Sa nature rapprochant des autres procédés de contact déjà décrits, justifie sa place à c des méthodes précédentes.

C'est *Lunge* et *Marmier* (*Zeit. f. ang. Chim.*, 1897, p. 137) qui nous renseigné sur le rôle de l'oxyde de nickel dans l'industrie du chlore. P étudier son action, ces savants ont préparé la substance de contact en hum tant d'une solution chaude et concentrée de nickel, de la pierre ponce préa blement lavée à l'acide chlorhydrique et à l'eau bouillante. Puis, on a séch ponce nickelée ainsi à la température de 150°.

Si l'on fait passer sur cette masse un courant d'air, la décomposition co mence à 400°, et à 650° on obtient 54 p. 100 de la quantité théorique chlore. Plus haut, le chlorure de nickel est entraîné par le courant gazeux. n'arrive donc jamais à extraire tout le chlore et à ne laisser que l'oxyde dans la ponce.

La température de chloruration de l'oxyde de nickel provenant d'une déc ruration précédente est de 450 à 500° et l'opération réussit mal après plusie fois : il faut renouveler la masse de contact.

L'oxydation doit être pratiquée à 600-650°, mais la substance s'altère vi cette température, surtout si l'on a attendu plus longtemps pour porte masse de 450° à 650°. Le chlore est toujours dilué ; la perte en nickel n'est négligeable, car Mond lui-même a dit au congrès de Liverpool en 1896 qu volatilisation du nickel pouvait obstruer les tuyaux de dégagement.

En moyenne, le rapport du chlore formé à l'acide chlorhydrique non décomp est de $\frac{80}{20}$, quoiqu'au moment le meilleur de l'expérience l'analyse ait do jusqu'à 91 p. 100 de chlore libre.

Ce procédé ne semble donc pas avoir de raisons d'entrer en concurre avec les précédents.

3° **Préparation du chlore par les acides azotique et chlorhydrique.** — *H. W. Wallis*, de Londres, a pris un brevet (brevet allemand W. 8905, 28 janvier 1893, 2 mai 1893) pour préparer le chlore au moyen de solutions aqueuses de sel marin et d'acide nitrique et sulfurique. Dans un vase en grès renfermant des acides chlorhydrique, sulfurique et azotique chauds, on fait passer un courant d'air. Les gaz obtenus traversent des barbotteurs et enfin une tour où ils subissent l'action d'acide sulfurique renfermant une certaine proportion d'acide nitrique. Comme le chlorure de nitrosyle est décomposé par l'acide sulfurique en acide chlorhydrique et acide azoteux et que l'acide chlorhydrique en présence d'une nouvelle quantité d'acide nitrique redonne du chlore, il en résulte que le gaz qui sort finalement de l'appareil est formé surtout de chlore et de petites quantités de produits nitreux. On le fait passer sur du chlorure de sodium pour retenir les produits nitreux.

Actuellement, on a modifié les méthodes d'emploi de cette réaction (procédé Alsberge, procédé de l'Union des fabriques de produits chimiques, etc.). C'est le procédé Alsberge que je vais décrire rapidement.

La *première phase* de la réaction a lieu dans des tours à étages. Dans la première, l'acide chlorhydrique gazeux arrive par le bas et l'acide nitrique par le haut. Ils se rencontrent et donnent :

$$3\,HCl + AzO^3H = AzOCl + Cl^2 + 2\,H^2O.$$

Dans la seconde les gaz sortant de la première reçoivent de l'acide sulfurique venant de la troisième ; ils se dessèchent et produisent la réaction :

$$AzOCl + Cl^2 + SO^4H^2 = AzOHSO^4 + HCl + Cl^2.$$

Grâce à une circulation bien comprise des gaz dans les trois tours, on arrive à obtenir un gaz contenant 88 p. 100 de chlore et 12 p. 100 d'acide chlorhydrique. Chaque tour sera garnie de plateaux à trop-plein à fermeture hydraulique avec ou sans rigoles. Cette disposition est, paraît-il, très supérieure à celle des tours à coke ou scrublers en général.

Un aspirateur placé en dehors de l'appareil force les gaz à circuler.

En bas de la tour n° 1 on retire un liquide qui est de l'acide chlorhydrique, provenant de la dissolution du gaz chlorhydrique dans l'eau de la réaction, et de l'acide nitrique. A la partie inférieure de la tour n° 3 on retire de l'acide sulfurique nitreux.

On peut modifier ce procédé en faisant cheminer des acides nitrique, sulfurique et chlorhydrique aqueux en proportions convenables en sens inverse d'un courant d'air chaud. En bas de l'appareil on recueille de l'acide sulfurique dilué et en haut des gaz chloronitrés qui passent dans de l'acide sulfurique concentré qui les décompose, puis dans de l'acide nitrique qui continue les oxydations.

La *deuxième phase* du procédé est la dénitrification de l'acide sulfurique nitreux qui exige d'abord une légère addition d'acide azotique ayant pour but de détruire les petites quantités d'acide chlorhydrique entraîné, puis un passage dans une tour dénitrante ordinaire. Il en résulte des vapeurs nitreuses qu'on injecte d'air et qu'on envoie dans l'appareil générateur de l'acide

nitrique de telle sorte que les vapeurs nitreuses y arrivent par le bas et reçoi de l'eau à 50° arrivant par le haut. On sait que la régénération de l'a nitrique se ferait mal en présence d'eau froide.

Les recherches de Lunge et Pelet montrent que ce procédé permet d'obt 93 et 97 p. 100 de chlore libre; il semble donc qu'il y ait intérêt à le pe tionner, quoique les procédés électro-chimiques le menacent, comme d'aill tous les autres.

6° **Préparation du chlore par la voie électro-chimique.** — Ce procédé a décrit avec l'Industrie de la soude à propos de la décomposition électro- mique du chlorure de sodium.

7° **Chlore liquide.** — Le chlore produit par l'un quelconque des proc précédents peut être liquéfié par pression et refroidissement et conservé d des récipients en tôle de fer ou en acier munis d'un robinet à vis. *Kni* (*Liebig's Ann. der Chem.*, 259-10) a étudié très sérieusement les propriété chlore liquide et en particulier son poids spécifique sous des press variables correspondant aux températures comprises entre — 80° et + *Lunge* (*Zeit. f. ang. Ch.*, 10 juillet 1900) a repris ces déterminations de côté et a trouvé des résultats concordant bien avec ceux de Knietch, surt pour les températures qui ne sont pas comprises entre 35° et 60°.

A la température de + 40° la pression dans les récipients est de 11$^{at}$,50 et poids spécifique est 1,283, d'après Knietch. A 96°, d'après Lunge, la press est de 43$^{at}$ et le poids spécifique 1,1337. Aussi, ce savant pense-t-il que peut soumettre un cylindre renfermant du chlore liquide à la température 90° sans avoir à craindre d'explosion.

**Applications du chlore.** — Le chlore sert dans les opérations de la chi organique lorsqu'il est nécessaire de préparer des dérivés chlorés; il est uti dans certaines opérations de la métallurgie, particulièrement dans celle de où son usage est d'ailleurs limité. Sa grande application est due à son pou décolorant des substances non azotées, pouvoir qui tient à ce qu'il est oxydant énergique. Par son affinité extrême pour l'hydrogène il donne a l'eau de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène naissant, et c'est cette propr qui vaut aux hypochlorites dits chlorures décolorants leur réputation mér dans le blanchiment.

**Principales combinaisons minérales du chlore utilisées dans l'industrie.** La combinaison du chlore avec l'hydrogène, l'acide chlorhydrique, a été étu dans le chapitre consacré à la fabrication du sulfate de soude. Les sources l'acide chlorhydrique industriel sont en effet : la décomposition des chlor alcalins et surtout du chlorure de sodium par l'acide sulfurique et la décom sition du chlorure de magnésium.

Les autres combinaisons du chlore qui nous intéressent sont les hypoch rites de potasse, de soude, de chaux.

L'hypochlorite de potassium sera traité avec les sels de potassium.

L'hypochlorite de sodium a été traité à propos des sels de soude.

L'hypochlorite de calcium ou mieux le chlorure de chaux n'ayant pas été étudié avec les sels des métaux alcalins, nous parlerons ici de sa préparation avec quelques détails.

*Préparation et propriétés du chlorure de chaux.* — On a supposé que le composé formé par l'action du chlore sur l'hydrate de calcium était de l'hypochlorite de calcium de formule $CaO^2Cl^2$, puisque le chlore donnait avec les alcalis des hypochlorites. Cependant, il semble que le produit obtenu réponde plutôt à la formule $CaOCl^2$ pour plusieurs raisons.

D'abord, si le chlorure de chaux du commerce contenait comme produit actif de l'hypochlorite, l'acide chlorhydrique réagissant sur lui donnerait un poids de chlore presque égal à celui de l'hypochlorite :

$$\underset{(143)}{CaO^2Cl^2} + 4\,HCl = CaCl^2 + \underset{(142)}{2\,H^2O} + 4\,Cl,$$

ce qu'on exprime en disant qu'on pourrait obtenir près de 100 p. 100 de chlore actif.

Si l'on avait le produit $CaOCl^2$, on aurait :

$$\underset{(254)}{2\,CaOCl^2} + 4\,HCl = 2\,CaCl^2 + \underset{(142)}{2\,H^2O} + 4\,Cl.$$

On ne pourrait donc avoir que 55,9 p. 100 de chlore actif.

Or l'expérience prouve qu'on n'obtient jamais plus de 50 p. 100 de chlore actif.

De plus, Wolters a montré que si l'on fait agir l'anhydride $Cl^2O$ sur le chlorure de chaux on n'obtient jamais de chlorite ni de chlorate et que la production du chlore dégagé correspond avec l'équation.

$$CaOCl^2 + Cl^2O = CaO^2Cl^2 + 2\,Cl.$$

et non avec les équations :

$$CaO^2Cl^2 + 2\,Cl^2O = CaO^4Cl^2 + 4\,Cl.$$

ou

$$CaO^2Cl^2 + 4\,Cl^2O = CaO^6Cl^2 + 8\,Cl.$$

La formule $CaOCl^2$ paraît donc mieux expliquer les faits.

Il est à remarquer que l'analyse ne peut trancher la question, parce que le produit renferme toujours un excès de chaux. Pourquoi ?

*Gopner* a supposé qu'il se produisait à la surface du chlorure de chaux et de la chaux en excès, au commencement de la chloruration, une croûte de chlorure de calcium qui protégeait la masse de l'action du chlore.

*Stahlschmidt* a émis l'idée que la réaction était la suivante :

$$3\,Ca(OH)^2 + 4\,Cl = 2\,CaHClO^2 + CaCl^2 + 2\,H^2O,$$

puis que l'eau réagissait pour donner :

$$2\,(CaOH.OCl) = Ca(OH)^2 + Ca(OCl)^2.$$

Cela expliquerait bien l'excès d'hydrate de chaux que l'on trouve toujours, mais le chlorure de chaux ainsi obtenu ne serait susceptible que de donner 39,07 p. 100 de chlore actif au maximum. Or, on obtient facilement plus de

40 p. 100. Alors, Stahlschmidt a prétendu que la chaux réagissait sur le chlore pour donner :

$$2\,Ca\,(OH)^2 + 4\,Cl = Ca(OCl)^2 + CaCl^2 + 2\,H^2O,$$

et arrive ainsi à démontrer la possibilité d'avoir un chlorure de chaux donnant 48,96 p. 100 de chlore actif, et il a pensé que le produit industriel était constitué par les produits $CaO^2Cl^2$ et $CaO^2HCl$ avec une molécule de chlorure de calcium pour deux molécules du composé $CaO^2HCl$ et une molécule de chlorure de calcium pour une molécule de $CaO^2Cl^2$. Mais alors on devrait trouver beaucoup de chlorure de calcium dans le produit commercial, ce qui n'est pas conforme à la vérité. En effet, l'acide carbonique sec et chaud déplace presque tout le chlore du chlorure de chaux industriel, ce qui n'arriverait pas si une partie importante de ce chlore était fixée sous la forme de chlorure de calcium.

La formule est donc :

$$Ca\begin{matrix}\diagup OCl \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

ou bien :

$$Ca\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\diagdown Cl^2\end{matrix}$$

mais probable, puisque le calcium est bivalent.

Le chlorure de chaux *se décompose* SPONTANÉMENT. D'après M. Opl, lorsqu'il est sec, il donne :

$$CaOCl^2 = CaO + Cl^2;$$

s'il est humide :

$$CaOCl^2 = CaCl^2 + O.$$

Dans tous les cas, il se forme du chlorate de chaux ; l'on a donc :

$$6\,CaOCl^2 = Ca(ClO^3)^2 + 5\,CaCl^2$$

ou

$$6\,Ca.OCl.OH = Ca(ClO^3)^2 + 2\,CaCl^2 + 3\,Ca(OH)^2.$$

Quelquefois, le chlorate se décompose avec explosion en donnant :

$$CaCl^2O^6 = CaCl^2 + 3O^2.$$

Il faut le conserver à l'ombre dans un endroit frais.

La chaux qui sert à fabriquer le chlorure de chaux doit avoir été bien calcinée pour ne pas contenir d'acide carbonique. La magnésie nuit en donnant un chlorure *déliquescent*. L'alumine empêche la facile dissolution du chlorure. La silice ne fait que baisser le titre ; le fer colore le produit.

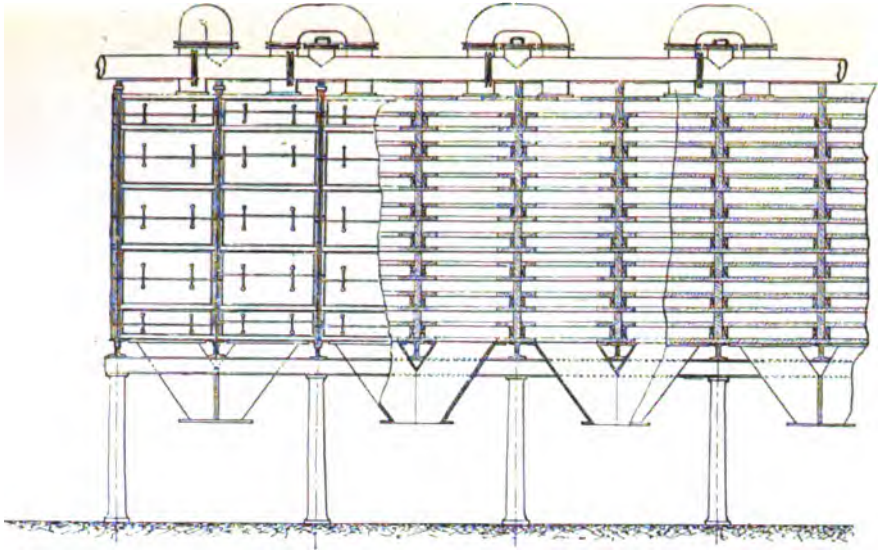
Les chaux grasses s'éteignent plus vite, absorbent plus facilement le chlore et donnent un chlorure plus stable que les maigres, et contiennent moins de chlorate, mais elles sont plus hygroscopiques.

Une coloration du calcaire brune ou bleue due aux matières organiques ne nuit pas, puisque la calcination la détruit.

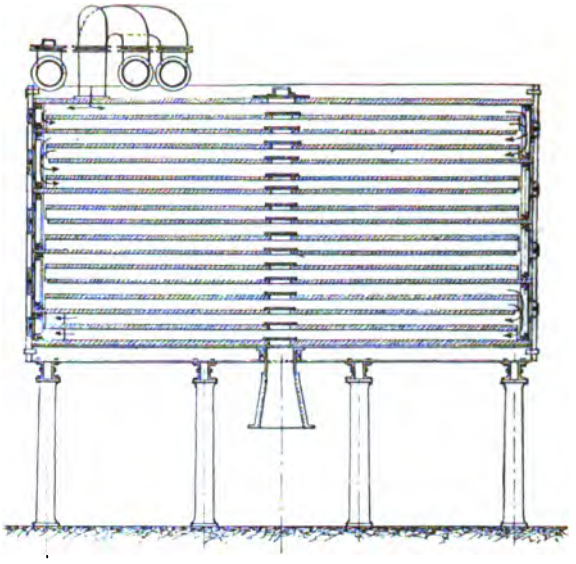
Le meilleur calcaire vient de Rouen (au-dessous de la ville). On l'exporte en Angleterre (*french cliff*).

La cuisson de la pierre à chaux se fait dans les soudières.

Élévation et coupe longitudinale.



Coupe transversale.



Vue en plan d'une batterie de chambres avec la disposition des tuyauteries.

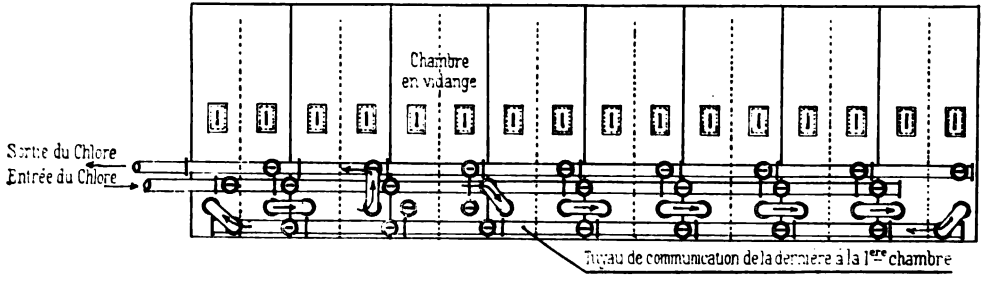



**Fig. 182, 183 et 184. — Chambres à chlore pour la préparation du chlorure de chaux solide.**

La chaux est bien *cuite* quand le four est au rouge blanc jusqu'au plafond. Il ne faut pas prolonger inutilement la cuisson pour ne pas brûler la chaux qui ne doit pas contenir plus de 2 p. 100 d'acide carbonique : 3 p. 100 est trop.

Le chlorure de chaux solide se prépare par le chlore que l'on fait circuler dans des bonbonnes contenant des paniers en grès percés de trous et dans lesquels on a mis de la chaux.

Dans les grandes exploitations, on établit de grandes chambres en pierre sur le sol desquelles on étale la chaux (fig. 182, 183 et 184). On ferme la porte et on fait arriver le chlore. Lorsque l'atmosphère de la chambre ne pâlit plus par une nouvelle arrivée du chlore, on brasse la masse à l'aide de râteaux manœuvrés de l'extérieur par des ouvriers portant des masques qui les protègent des vapeurs de chlore.

On fait aussi le brassage mécanique dans certaines usines. Enfin quand, même après brassage, la masse n'absorbe plus de chlore, on la fait tomber dans un trou placé au centre de la chambre. Ce trou est garni d'une sorte de cheminée en étoffe grossière qui dirige le chlorure de chaux dans des tonneaux amenés sous le sol de la chambre où il a été fabriqué.

Le *chlorure de chaux liquide* peut être préparé en dissolvant le chlorure solide dans de l'eau. L'opération est assez longue et laborieuse à cause du broyage qu'on doit pratiquer pour que l'eau pénètre bien la substance.

On préfère alors faire passer le chlore dans un lait de chaux, mais il faut éviter que la température atteigne 32° et on doit arrêter l'opération avant que toute la chaux soit dissoute, dès que la liqueur marque 17° Baumé, soit une densité de 1,14.

Il y aurait lieu de décrire les appareils divers qui ont été proposés pour la fabrication du chlorure de chaux. Tels sont les systèmes de chambres de plomb dont on se sert à Petrowitz dans la fabrique de Lari et construites d'après les conseils de Delplace; tels sont encore les tubes de Hasenclaver qui sont mis en usage dans la grande fabrique la Rhenania. Cet appareil, dans lequel la mécanique remplace le travail à bras, est satisfaisant sous le rapport de l'économie de la main-d'œuvre et de la santé des ouvriers de l'usine.

# EXTRACTION DU BROME

L'expérience par laquelle Balard a retiré, en 1826, le brome des eaux mères des salines consistait à traiter ces eaux par le chlore qui met le brome en liberté, à agiter le liquide avec l'éther qui prend le brome à l'eau, à décanter l'éther chargé de brome et à le traiter par la potasse qui fixe le brome à l'état de bromure mêlé de bromate de potassium. Le bromate peut être transformé en bromure si l'on chauffe au rouge le mélange de bromure et de bromate.

Le bromure traité par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique laisse dégager le brome qui se condense dans un récipient refroidi sous la forme d'un liquide rouge solidifiable à — 22° en une masse grise.

L'équation classique qui rend compte de la réaction est :

$$2\,KBr + 2\,SO^4H^2 + MnO^2 = SO^4Mn + SO^4K^2 + Br^2 + 2\,H^2O.$$

Il bout à 63° (Pierre) ou à 58°,6 (Landolt) et émet des vapeurs à la température ordinaire. Comme il est peu soluble dans l'eau (3,1 p. 100), on peut le séparer aisément du chlorure de brome soluble qui prend naissance dans sa préparation si le bromure de potassium employé contenait du chlorure de potassium.

Si, au lieu de traiter des eaux mères de marais salants ou de salines, on avait à extraire le brome des eaux mères des cendres de varech séparées du dépôt des chlorures et des sulfates qu'elles renfermaient, on précipiterait l'iode (huit fois plus abondant que le brome) par le chlore ou par l'action combinée du sulfate de cuivre et de l'acide sulfureux; puis on traiterait la solution en la distillant avec un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique.

Le brome recueilli doit être redistillé sur du chlorure de calcium.

L'eau sous laquelle le brome s'était condensé retenait un peu de chlorure de brome facile à extraire de l'eau par l'éther ou par la baryte.

Dans le premier cas, l'éther était agité avec de l'eau pour que le chlore se transforme en acide chlorhydrique soluble dans l'eau. L'éther ne contenant plus que le brome était traité comme dans le procédé indiqué plus haut.

Si on préférait le traitement à la baryte, on neutralisait la solution de chlorure de brome par la baryte et on évaporait, puis calcinait.

Le résidu abandonnait à l'alcool concentré le bromure de baryum, et le résidu insoluble de chlorure de baryum pouvait être mis de côté et vendu.

Le bromure de baryum constituait alors une nouvelle source de brome.

Ces opérations étaient pratiquées il y a trente ans environ.

Les procédés actuels en diffèrent par quelques points intéressants, mais c'est encore par l'action du chlore que le brome est mis en liberté.

Gall divise les méthodes employées à présent en deux catégories, suivant que le chlore destiné à se substituer au brome est préparé au sein du liquide ou qu'il est amené d'un appareil destiné spécialement à sa production.

Tant que l'on considérait le chlorure de magnésium comme n'ayant pas de valeur industrielle, on traitait les eaux bromurées contenant ce sel par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique. Ainsi, le chlore prenait naissance dans les eaux mères directement; la réaction suivante explique comment le chlore était produit :

$$MnO^2 + MgCl^2 + 2\,SO^4H^2 = SO^4Mn + SO^4Mg + Cl^2 + 2\,H^2O.$$

On fait arriver les eaux mères chlorurées et bromurées dans un réservoir traversé par un serpentin dans lequel circule de la vapeur. Les eaux mères ainsi échauffées sont ensuite dirigées dans un vase en grès à double fond, sur le faux fond duquel on a placé des morceaux d'oxyde manganique.

On fait arriver de l'acide sulfurique dans ce vase, dont la capacité est d'environ 3 mètres cubes.

Les vapeurs de brome sortent par une tubulure latérale, traversent un serpentin refroidi extérieurement par de l'eau courante et vont se condenser sous l'eau dans un grand flacon.

L'eau chargée de chlorure de brome est siphonée.

On obtient $2^{kg},500$ de brome par mètre cube d'eau traitée.

Cette opération est faite dans les établissements Würstenhagen.

Dans les usines de Salzbergwerk, de Neu-Stassfurt, on ajoute au mélange du chlorate de magnésie (brevet allemand de 1889); ce chlorate provient de l'action du chlore sur la magnésie dans des appareils spéciaux.

Ce procédé avait déjà été essayé à Salindres en 1884 et avait donné de bons résultats.

Il est surtout remarquable par la facilité qu'il donne de régler le dégagement du brome en ajoutant petit à petit l'acide chlorhydrique d'une part et le chlorate de l'autre (Gall). L'équation est la suivante :

$$(ClO^3)^2Mg + 6\,MgBr^2 + 12\,HCl = 7\,MgCl^2 + 6\,H^2O + 6Br^2.$$

On a pensé à électrolyser simplement les eaux mères riches en chlorure et en bromure de magnésium, de manière à produire du chlore naissant qui se substituerait ensuite au brome.

Cette opération peut être faite à froid.

L'intervention de la chaleur n'est utile ensuite que pour recueillir le brome.

Nous avons maintenant à parler de l'extraction du brome par le chlore produit dans un appareil séparé de celui dans lequel le brome est mis en liberté.

L'appareil de grande taille dans lequel le brome est préparé actuellement à Stassfurt est formé d'une tour élevée en grès à la partie supérieure de laquelle se trouvent deux tubulures. Par l'une d'elles arrive l'eau chloro-bromurée, par l'autre le brome mis en liberté se dégage. Ce brome est le produit

de la rencontre des eaux (qui tombent en cascade sur des morceaux sphériques de grès contenus dans la tour) avec du gaz chlore qui y est introduit par une canalisation spéciale débouchant à la partie inférieure de la tour.

Les eaux privées de leur brome sont conduites dans une autre partie de l'usine où on les traitera pour en retirer le chlorure de magnésium.

Le brome qui se dégage est condensé en grande partie dans des récipients en grès refroidis, puis dans un cylindre en poterie garni de fer en tournure arrosé d'eau qui arrête les dernières traces de brome à l'état de bromure de fer qui servira à la préparation du bromure de potassium.

Le brome préparé par l'une quelconque des méthodes précédentes doit être redistillé. Cette opération est faite dans de petites cornues de verre chauffées extérieurement par de la vapeur. On perd 3 p. 100 de brome par le bris de ces appareils fragiles. Aussi ne traite-t-on que 5 litres de brome à la fois dans chaque cornue.

Le brome sert dans les opérations de la chimie organique et spécialement dans l'industrie des matières colorantes d'aniline, pour la fabrication de l'éosine.

Dans la série des composés minéraux, la pharmacie emploie les bromures alcalins (on a aussi vendu du bromure d'or) et surtout le bromure de potassium.

Ce sel est principalement fabriqué en Allemagne, qui en produit plus de 120 tonnes par an, et dans l'Amérique du Nord. La quantité préparée en France ne suffit pas à ses besoins, ce qui est surprenant, puisque les eaux mères des marais de la Camargue constituent une matière première inépuisable.

On sait qu'on fabrique le bromure de potassium en préparant d'abord du bromure de fer, puis en traitant ce sel par le carbonate de potassium.

Le bromure de fer est produit par le brome réagissant sur le fer en présence de l'eau.

Si on dissout ce bromure et qu'on le fasse cristalliser, on obtient le composé $FeBr^2 + 6H^2O$. Mais on enrichit la solution chaude en brome en lui ajoutant petit à petit du brome; puis on évapore dans des chaudières en fonte jusqu'à ce que l'on obtienne une sorte de sirop que l'on coule sur des lames de tôle. Le produit se solidifie; on le coupe en morceaux et on l'expédie aux usines qui s'occupent de le transformer en bromure de potassium.

Le produit ainsi préparé à Stassfurt renferme 65 à 70 p. 100 de brome, 0,2 à 0,4 de chlore, 17 de fer et 12 à 15 p. 100 d'eau.

Afin d'éviter autant que possible la présence du chlore, on emploie à cette préparation du brome agité préalablement avec un peu de fer qui s'empare d'abord du chlore, puis d'une petite partie du brome si la quantité de chlore n'est pas assez grande pour saturer tout le fer.

Les usines qui transforment le bromure de fer en bromure de potassium possèdent des chaudières en fonte dans lesquelles des solutions concentrées de carbonate de potasse sont maintenues à l'ébullition. On y verse le bromure de fer dans la proportion de 65 parties de brome contenu dans le sel de fer pour 56 parties au moins de carbonate de potasse contenu dans la solution.

Un petit excès d'alcalinité de la liqueur n'est pas à craindre. On pourra d'ailleurs rétablir la neutralité par l'introduction d'acide bromhydrique.

On filtre après une longue ébullition et on évapore à sec. On reprend la masse par 1 partie et demie d'eau pour 1 partie du résidu solide, on filtre, on évapore et on laisse déposer le liquide marquant 50° B. dans des récipients émaillés recouverts.

Le commerce préfère les cristaux durs, et le procédé indiqué permet de les obtenir ainsi.

Pour avoir de gros cristaux, il est avantageux d'opérer la cristallisation dans des solutions légèrement alcalines.

Les cristaux sont enfin séchés à 50° environ sur des plaques de porcelaine ou de tôle enduites d'un vernis au succin (Gall).

## EXTRACTION DE L'IODE

L'iode a été entrevu et isolé par Courtois et caractérisé comme corps nouveau et simple par Clément (1812-1813) et surtout par Gay-Lussac qui le classa à côté du chlore à cause de ses analogies chimiques (1814). Vers la même époque Humphry-Davy arriva aux mêmes conclusions en étudiant un échantillon de ce corps que lui avait donné Ampère.

On extrait l'iode des varechs, des nitrates du Chili, des phosphates naturels et des résidus des laboratoires de chimie.

Le premier procédé est pratiqué en France. Il consiste en général à incinérer les varechs rassemblés en tas, à épuiser par l'eau le résidu salin (Kelp), à concentrer la solution obtenue pour laisser se déposer d'abord le chlorure de sodium, puis le chlorure et le sulfate de potassium ; enfin, à précipiter dans les eaux mères qui ont fourni ces dépôts l'iode, par un courant de chlore que l'on doit arrêter avant que le brome commence à se précipiter à son tour. Pour éviter un excès de chlore nuisible, le mieux est de mettre dans les eaux à traiter les quantités d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse nécessaires à la production du chlore en proportion calculée.

Le schéma suivant que j'emprunte à M. Lebeau (*Traite de chimie minerale* de Moissan, t. I, p. 158, 1904) permet de suivre les divers stades de cette extraction (fig. 185).

On distille ensuite l'iode dans des cylindres en grès et on le condense dans des vases refroidis de même substance et de forme analogue.

1 000 kilogrammes de cendres de varechs donnent en moyenne $3^{kg},5$ d'iode, si on mélange les cendres venant d'espèces différentes de plantes marines. Les nombres extrêmes sont compris entre 100 grammes et 30 kilogrammes d'iode par tonne de cendres (Lebeau).

Pour éviter les pertes d'iode dues au procédé d'incinération des tas de varech à l'air, on a imaginé certains perfectionnements.

On peut en effet les chauffer dans des cornues et recueillir les produits organiques ou azotés volatils, et laver le produit de la carbonisation.

On peut sécher d'abord les varechs à l'air et les comprimer dans les cornues avant de les calciner (Stanford).

On peut laisser la masse fermenter à l'air et l'épuiser ensuite par l'eau sous pression, sans avoir fait d'incinération (Kemp).

Harlaud extrait l'iode par simple macération des varechs avec l'eau de chaux qui fixe l'iode sous la forme d'un composé soluble.

La réaction destinée à produire le chlore a aussi été modifiée, quoique celle employée en France soit surtout celle que j'ai indiquée avec l'acide chlorhydrique et le chlorate alcalin.

On a pu se servir du mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfu-

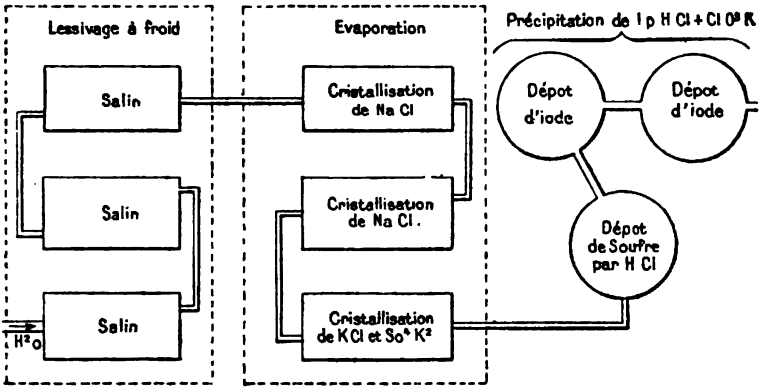



Fig. 185. — Schéma de l'extraction de l'iode (d'après Lebeau).

rique, réagissant sur les chlorures solubles. On a également précipité l'iode à l'état d'iodure cuivreux par le sulfate de cuivre et un réducteur qui peut être le fer (Soubeyran) ou le gaz sulfureux (Persoz).

Les autres procédés proposés ne semblent pas avoir réussi en grand.

L'iode extrait des nitrates de soude du Chili existe sous un état assez difficile à préciser dans les eaux mères de la cristallisation du nitrate de soude commercial.

Le plus souvent on le précipite à l'état d'iodure cuivreux qui peut être transformé directement en iodure de potassium.

Les procédés indiqués pour précipiter l'iode des eaux mères où il existe dans la proportion de $2^{gr},75$ à $4^{gr},8$ par litre (Langbein) sont relatifs à l'action du bisulfite de soude ou des produits nitreux, ou enfin à l'électrolyse.

On a aussi voulu (Thiercelin, Thibault) condenser l'iode qui se dégage des phosphates naturels quand on les traite par l'acide sulfurique. Nous avons dit comment on condense les produits volatils dans la fabrication des superphosphates. Les eaux faiblement iodurées qui en résultent peuvent être traitées par l'une des méthodes de précipitation de l'iode.

Si l'on veut retirer l'iode des produits de laboratoire, on doit d'abord les neutraliser avec du carbonate de soude, sécher et calciner au rouge sombre pour transformer les iodates en iodures. On reprend ensuite par l'eau et l'acide sulfurique, et on précipite l'iode par un réactif convenable.

L'iode est purifié par distillation ou simplement par sublimation.

On peut compléter cette purification en transformant d'abord de l'iode en iodure de potassium, puis en faisant une solution contenant parties égales d'iodure de potassium et d'eau. On dissout alors tout ce que l'on peut d'iode dans cette solution ; puis on ajoute assez d'eau pour avoir un précipité d'iode permanent. Cet iode est recueilli, lavé et distillé dans un courant de vapeur d'eau, puis sublimé de nouveau ; c'est le procédé de Stas.

Beaucoup d'autres méthodes, décrites pour le même objet, ne sont plus ou ne sont pas employées, semble-t-il, dans l'industrie.

La solubilité de l'iode dans l'eau pure est de 1 pour 7000 d'après Gay-Lussac.

L'iodure de potassium se prépare comme le bromure correspondant, en partant de l'iodure de fer. C'est un produit utilisé surtout en pharmacie.

L'équation qui rend compte de la réaction est la suivante :

$$3\,FeI^2 + 2\,I + 4\,CO^3K^2 = 8\,KI + 4\,CO^2 + FeO,\,Fe^2O^3.$$

# INDUSTRIE DES COMPOSÉS DE POTASSIUM

On peut diviser l'industrie des sels de potassium en deux parties. Dans la première, on étudiera les procédés connus qui ont pour but d'extraire des produits naturels certains sels de potassium ; dans la seconde, on examinera les opérations pratiquées dans les usines soit pour purifier les composés retirés de la nature, soit pour les transformer en d'autres dérivés du potassium utilisés dans les arts.

## PREMIÈRE PARTIE

Les sels de potassium sont retirés soit du dépôt salin de Stassfurt, soit des eaux de la mer, soit des mélasses de betteraves, soit encore du suint des laines de mouton. A ces sources principales viennent s'ajouter : l'incinération des végétaux terrestres, des varechs et le traitement des feldspaths.

Afin de mettre de l'ordre dans l'exposé du sujet, nous parlerons d'abord de l'extraction des composés retirés des sources d'origine minérale, dépôt de Stassfurt, eaux de la mer, feldspaths ; puis, nous décrirons les procédés mis en usage pour extraire ces produits des résidus d'origine végétale : cendres des végétaux terrestres, varechs, mélasses de betteraves ; enfin, nous montrerons comment on a pu se procurer des dérivés de la potasse par le traitement des laines en suint de mouton.

### Traitement du dépôt salin de Stassfurt.

Le dépôt considérable de sels minéraux que l'on trouve à Stassfurt est dû à un phénomène qui a vraisemblablement duré environ 15 000 années et qui se produit de nos jours dans certaines parties du monde dans lesquelles une source salée venant à se répandre sur un espace tel que l'évaporation y soit favorisée par la chaleur solaire, la force des vents et la forte concentration de l'eau salée, laisse déposer d'abord le chlorure de sodium ; puis, si la concentration est poussée assez loin, les sels plus solubles, mélanges de sels de magnésium et de potassium.

A Stassfurt, le premier puits percé de 1839 à 1843 avait 256 mètres de profondeur, limite du banc formé par la masse des sels dits sels de déblais qui surmonte la couche sous-jacente de chlorure de sodium. On considère comme formés primitivement les composés suivants ·

Le sel gemme, NaCl ;

L'anhydrite, $SO^4Ca$;
La polyhalite [$SO^4K^2$, $SO^4Mg$, $2\,SO^4Ca$, $2\,H^2O$] :
La kiésérite, $SO^4Mg$, $H^2O$ ;
La carnallite, $KCl$, $MgCl^2$, $6\,H^2O$ ;
La boracite, $2\,B^8O^{15}Mg^3$, $MgCl^2$ ;
La douglasite, $2\,KCl$, $FeCl^2$, $2\,H^2O$.
On admet que les produits suivants ont pris naissance ensuite :
La sylvine, $KCl$;
La tachhydrite, $CaCl^2$, $2\,MgCl^2$, $12\,H^2O$;
La bischofite, $MgCl^2$, $6\,H^2O$;
La krugite, $SO^4K^2$, $SO^4Mg$, $4\,SO^4Ca$, $2\,H^2O$ ;
La reichhardite, $SO^4Mg$, $7\,H^2O$ ;
La glaubérite, $SO^4Na^2$, $SO^4Ca$ ;
L'astrakanite, $SO^4Na^2$, $SO^4Mg$, $4\,H^2O$;
La kaïnite, $SO^4K^2$, $SO^4Mg$, $MgCl^2$, $6\,H^2O$, qui renferme toujours un peu de chlorure de sodium.

La première exploitation des sels de potasse a été faite en 1861 par A. Frank qui fonda la première usine en vue de préparer la sylvine pure. Le nombre de tonnes de carnallite extraites par an passa de 2 293 tonnes en 1861 à 1 317 947 tonnes en 1899.

Pour retirer de la carnallite le chlorure de potassium, on pulvérise ce minéral et on le monte avec un appareil élévateur jusqu'à une chaudière contenant les eaux mères d'opérations précédentes. On chauffe par de la vapeur d'eau. La pulvérisation a été faite par des broyeurs ou des meules. La chaudière a 12 mètres cubes environ de capacité ; il s'y forme un dépôt de chlorure de sodium et de kiésérite. La liqueur qui doit marquer 1,32 de densité est envoyée dans un récipient où elle laisse déposer de la kiésérite et une boue argileuse (1) qu'elle contenait en suspension. De là elle est dirigée dans des bacs de cristallisation où le chlorure de potassium, sensiblement moins soluble à froid qu'à chaud, cristallise en entraînant un peu de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium dont la plus grande partie reste dans l'eau mère. On concentre et on refait cristalliser une fois cette eau mère.

Le chlorure de potassium déposé est lavé à l'eau à la température ordinaire qui lui enlève le chlorure de magnésium et une partie du sel de sodium. On le dessèche ensuite dans un four ou dans une étuve chauffée à la vapeur. On peut évaporer les eaux mères dans le vide.

C'est l'eau mère de la deuxième cristallisation et les eaux de lavage qui servent à attaquer une nouvelle quantité de carnallite.

Pour travailler 50 000 kilogrammes par jour de sel brut, il faut que la capacité des vases de cristallisation ait 350 mètres cubes.

On peut se proposer, et cela est pratiqué à Stassfurt, de retirer comme produits accessoires de la kiésérite et du sel de Glauber.

On reprend les résidus contenant la kiésérite, un peu de boue argileuse et du chlorure de sodium par de l'eau qui dissout ce dernier sel et laisse déposer un limon qui renferme la kiésérite moins soluble. Ce limon peut être recueilli,

(1) Cette boue peut être assez riche en sylvine pour être vendue comme engrais après calcination ; cet engrais renferme quelquefois 20 p. 100 environ de son poids en chlorure de potassium

laissé à l'air qui le durcit et moulé en pains de 25 kilogrammes, puis vendu. On peut aussi en séparer par dissolution et cristallisation du sulfate de magnésie pur.

Le sel de Glauber est préparé par double décomposition entre le chlorure de sodium et le sulfate de magnésie. C'est le sel d'hiver obtenu à Stassfurt comme dans les marais salants (Voy. *Industrie des sels de soude*).

Le sulfate de potassium se prépare comme le sulfate de soude (Voy. *Industrie des sels de soude*) par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure alcalin correspondant, dans les mêmes appareils, avec les mêmes condensateurs pour le gaz chlorhydrique.

On a trouvé avantageux de vendre à l'agriculture un sulfate double de potassium et de magnésium dont la formule est $SO^4K^2$, $2SO^4Mg$, $H^2O$ en l'extrayant de la kaïnite, qui. si elle était pure, ne renfermerait en plus des composés représentés dans cette formule que du chlorure de magnésium. Mais la kaïnite naturelle est formée environ (d'après Fischer et Wagner, *loc. cit.*) de :

| | | |
|---|---|---|
| Sulfate de potassium | 23 | parties. |
| — de magnésium | 15,5 | — |
| Chlorure de magnésium | 18 | — |
| — de sodium | 29 | — |
| Gypse et argile | 1,5 | — |
| Eau | 13 | — |
| | 100,0 | parties. |

Aussi n'est-il pas possible d'extraire à bon marché de ce minéral un sulfate double de magnésium répondant exactement à la formule indiquée. Pratiquement, ce sel double contient la moitié de son poids de sulfate de potassium, ce qui, pour l'agriculture, n'est pas un inconvénient.

Le traitement de la kaïnite pour cette fabrication est variable d'une usine à l'autre. A Leopoldshall, on traite la kaïnite à la température de 80° par une solution de kaïnite saturée à froid. Le dépôt cristallisé qui se forme à froid est le sel double recherché ; c'est la préparation de Borsche et Brünjes. La fabrique des produits chimiques de Stassfurt emploie le procédé de Dupré et Hake qui consiste à traiter la kaïnite par une solution concentrée de sulfate de magnésie. Enfin, la saline de Neu-Stassfurt suit les indications du brevet de H. Precht qui prescrivent d'attaquer sous pression à 120-150° la kaïnite par de l'eau ou une solution saline dont la composition est réglée par la considération que le sel double que l'on veut préparer se précipite sans les chlorures de potassium et de magnésium. Les lessives de chlorure de magnésium qui proviennent des traitements de la carnallite et de la kaïnite sont utilisées soit pour en retirer ce sel qu'on vend après l'avoir fondu, soit pour en retirer le chlore (Voy. *Industrie de la soude*), soit pour en extraire les faibles quantités de brome (0,2 p. 100) qu'il renferme.

Le carbonate de potasse n'est pas un produit naturel à Stassfurt, mais on peut le préparer en raitant le sulfate obtenu en partant du chlorure comme nous l'avons dit. Le procédé consiste à faire pour le sulfate de potasse ce que l'on fait pour le sel correspondant de soude dans le procédé Leblanc (Voy. *Industrie de la soude*), et dans les mêmes conditions, sauf qu'il est

peut-être plus utile d'éviter l'élévation trop forte de la température. On sépare le ferrocyanure de potassium dû à la présence de l'azote dans le charbon dont on s'est servi par l'évaporation à 50° de la lessive carbonatée ; on purifie ce sel du sulfate de potasse non décomposé qui s'est précipité avec lui par des lavages à l'eau bouillante et une recristallisation.

Le procédé Leblanc a été appliqué pour la première fois par Gruneberg, en 1861, aux sels de potasse.

Pour terminer ce qui est relatif au traitement de Stassfurt, nous devons parler de l'utilisation des liqueurs résiduelles de l'industrie de la potasse telle que l'a proposée C. Przibylla (1). Cet auteur a montré qu'au lieu d'extraire le sel gemme de la couche située sous le dépôt des composés du potassium afin d'avoir des matériaux à mettre à la place de la carnallite que l'on a retirée, il serait plus avantageux de verser dans les excavations laissées libres par l'exploitation de ce minéral, ces liqueurs résiduelles et magnésiennes provenant du traitement des sels naturels potassico-magnésiens.

Nahnsen a proposé de concentrer ces solutions magnésiennes à chaud jusqu'au point où elles se prendront par refroidissement en une masse solide et de les envoyer chaudes dans les vides laissés par la carnallite extraite.

Il va même jusqu'à proposer d'utiliser leur chaleur comme force motrice pour exploiter les galeries de la mine.

Si l'on fait le compte des frais d'extraction du sel gemme et de son transport comme sel de remblai, on trouve que le mètre cube en place revient à 1 mark ou $1^{M},20$ tandis que les eaux magnésiennes évaporées reviennent à $1^{M},10$ par mètre cube de liqueur réduite. L'avantage est donc discutable. Przibylla croit que le mieux est de combiner les deux systèmes. Il est évident qu'il faut remblayer si l'on veut éviter les affaissements et qu'il est ingénieux de faire servir à cet usage les résidus de la fabrication.

Le Dr W. Meyerhoffer (2), à Wilmersdorf (près Berlin), a pris un brevet pour séparer les constituants de la carnallite. Il chauffe le minéral à 167°, et, dans ce cas, il se forme une partie solide formée de chlorure de potassium et une dissolution qui retient un quart du chlorure de potassium de la carnallite. On sépare le liquide par décantation. On purifie le chlorure de potassium par cristallisation. Le liquide est alors maintenu à 115°.

Il se forme une partie solide constituée par le quart du chlorure de potassium qui ne s'est pas précipité dans la première opération et par une certaine quantité de chlorure de magnésium ; mais le liquide qui surmonte ce nouveau précipité est constitué par du chlorure de magnésium presque pur qui cristallise par refroidissement.

Depuis, l'auteur a extrait de même le potassium de solutions renfermant cet élément sous la forme de sulfate, car au contact du chlorure de magnésium hydraté, le sulfate de potassium devient du chlorure de potassium et du sulfate de magnésie moins soluble.

Le traitement des *eaux de la mer* en vue d'en extraire les sels de potassium consiste à les évaporer et à retirer les sels insolubles qui se déposent jusqu'à

(1) Przibylla, *Zeit. für angew. Chem.*, XV (4), p. 74, 1902.

(2) W. Meyerhoffer, brevet allemand, n° 92 812, demande M. 13 036, 3 juillet 1896-21 décembre 1896.

ce que l'on se trouve en présence d'une solution très concentrée. On y ajoute alors du chlorure de magnésium qui forme de la carnallite qui se dépose en cristaux et que l'on traite par l'un des procédés décrits.

## Traitement des feldspaths.

Bien que l'extraction des sels de potasse des feldspaths et d'autres silicates soit encore sans importance pratique, elle est intéressante à connaître. On a proposé dans ce but plusieurs procédés : celui de Lawrence consiste à réduire en poudre le minéral chauffé puis étonné par l'eau froide, à mélanger la masse pulvérisée avec de la sciure de bois et de la paille en tas que l'on arrose avec de l'urine et qu'on abandonne plusieurs mois ainsi. Enfin, on calcine à très haute température le résidu de ces opérations après l'avoir mélangé avec une bouillie de chaux et avoir moulé en briquettes la pâte ainsi préparée. La masse est ensuite reprise par l'eau à qui elle cède de la potasse. La chaux s'est combinée à la silice pour donner un silicate insoluble.

Le procédé de Ward consiste à calciner les feldspaths dans des fours à réverbère avec 8 p. 100 de fluorure de calcium et assez de carbonate de chaux pour que le mélange renferme trois molécules de chaux pour une d'alumine et une de silice. Le résidu est, après refroidissement, épuisé par l'eau qui prend le silicate de potassium facilement transformable en carbonate par un courant de gaz carbonique qui sépare de la silice gélatineuse.

Un procédé déjà ancien consistait à mélanger le feldspath (ou des roches de composition analogue) pulvérisé avec de la chaux et de l'eau pour en faire des boulettes d'environ $0^m,01$ de diamètre que l'on séchait puis calcinait assez fort pour que la masse fondue ne s'échauffât plus au contact de l'eau. On la pulvérisait et on la traitait en vase clos pendant trois à quatre heures avec de l'eau sous la pression de 8 atmosphères. Le liquide après refroidissement contenait les alcalis et un peu d'alumine et de silice faciles à précipiter par l'acide carbonique, mais il ne renfermait pas de chaux.

Le mélange des deux carbonates de potasse et de soude était évaporé à chaud jusqu'à ce que le carbonate de soude se fût précipité.

## Traitement des cendres des végétaux terrestres.

Pendant longtemps le produit appelé *potasse du commerce* était du carbonate de potasse impur extrait des cendres des végétaux terrestres. La potasse existe dans ces plantes en combinaison avec des acides organiques et minéraux. Quand on les incinère on obtient un résidu plus ou moins foncé, grisâtre, qui contient à l'état de carbonate toute la potasse qui était alliée aux acides organiques. Un lessivage sépare assez facilement ce carbonate des autres sels minéraux du potassium et surtout des sels des autres bases. Ces sels sont des chlorures, des sulfates, des phosphates et des silicates.

Les plantes herbacées donnent plus de cendres que les plantes ligneuses.

On sait que l'aune donne en moyenne 0,40 p. 100 de son poids de cendres, que le bouleau en laisse 1,0 p. 100, le chêne 3,30 p. 100 et les tiges de pommes

de terre jusqu'à 15 p. 100. On sait aussi que l'écorce en donne plus que les feuilles qui en fournissent plus que les branches, elles-mêmes plus riches en substances fixes minérales que le tronc (1).

Il est évident que pour une plante donnée la nature du terrain intervient et que le rapport de la partie soluble à la partie insoluble des cendres est très variable d'un végétal à un autre. Ainsi les cendres des fougères contiennent 29 p. 100 de matières solubles pour 71 p. 100 d'insolubles. Les nombres correspondants sont 25,7 et 74,3 pour le sapin, 16 et 84 p. 100 pour le bouleau, 12 et 88 p. 100 pour le chêne, 10,1 et 89,9 p. 100 pour la paille de blé.

L'incinération se fait surtout dans les pays contenant de grands espaces garnis de plantes herbacées (Amérique, Russie, Allemagne). Ces plantes sont d'abord séchées à l'air puis brûlées sur des aires planes abritées du vent ou dans des fosses peu profondes (1 mètre environ).

Quand la quantité de cendres est jugée suffisante, on n'entretient plus le feu et on pratique la lixiviation.

Les matières solubles sont formées de carbonate, sulfate, chlorure, phosphate et silicate de potassium, ce dernier étant fort peu abondant. Elles renferment un peu de sels de soude et des traces de chaux, d'alumine, de fer et de manganèse. La partie insoluble est constituée par de la silice en petite quantité et des sels de chaux (carbonate et phosphate).

La lixiviation se fait dans des tonneaux à double fond percé de trous. Sur le double fond on dispose de la paille et une toile grossière sur laquelle on entasse les cendres préalablement passées au crible jusqu'en haut du tonneau. On ajoute de l'eau tant que l'on peut en mettre sans faire déborder le tonneau. On soutire la solution aqueuse au bout de douze heures. Ce liquide est versé dans un tonneau rempli de cendres non encore épuisées par de l'eau, et les cendres déjà lavées sont reprises par de l'eau pure. C'est toujours le même principe de la lixiviation industrielle qui consiste à épuiser une masse neuve par une eau qui a déjà servi et à traiter une masse appauvrie par une précédente lixiviation par une eau qui n'a pas été employée comme agent de dissolution.

Des cendres lavées trois fois ainsi ont abandonné tout le contenu soluble et laissent une masse insoluble formant la *charrée* riche surtout en sels de chaux (carbonate de chaux : 47,1 p. 100 ; phosphate de calcium et oxydes de fer et d'aluminium : 27,3 p. 100 dans la charrée de Nantes, d'après Moride et Bobierre).

Les eaux de lavages marquent environ 15° Baumé. On les évapore dans des chaudières en tôle où on les amène à la consistance pâteuse puis dans des chaudières en fonte où elles sont desséchées. Le résidu a une couleur brune ; c'est le *salin* qui représente 10 p. 100 environ du poids des cendres.

Ce salin doit être calciné dans des fours à réverbère munis de deux foyers latéraux et fortement ventilés, afin que les matières organiques soient brûlées.

On opère sur 1200 kilogrammes environ et on évite de chauffer jusqu'à fusion. Après six heures de calcination on écrase les morceaux afin d'obtenir une matière granulée plus ou moins colorée par des traces d'oxydes minéraux révélateurs de l'origine des cendres. En Amérique, ces oxydes ne sont pas en

(1) De Saussure, *Journ. de phys.*, p. 51, 9. — P. Berthier, *Ann. de chim. et de phys.* (2), XXXVII, 242.

quantité suffisante pour teinter la masse que l'on désigne, à cause de ce fait, sous le nom de *pearl ashes* (cendres perlées ou *perlasses*). Le tableau suivant dressé par Périer (1) indique leur composition :

| SUBSTANCES. | POTASSE de Toscane. | POTASSE perlasse d'Amérique. | POTASSE rouge d'Amérique. | POTASSE de Russie. | POTASSE des Vosges. | POTASSE DE BETTERAVES. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Salin brut. | Potasse épurée. | Potasse raffinée. |
| Carbonate de potasse.. | 74,1 | 71,38 | 68,04 | 69,61 | 38,63 | 35,00 | 53,9 | 95,24 |
| — de soude.... | 3,01 | 2,31 | 5,85 | 3,09 | 4,17 | 16,00 | 23,17 | 2,12 |
| Sulfate de potasse..... | 13,47 | 14,38 | 15,32 | 14,11 | 38,84 | 5,00 | 2,98 | 0,70 |
| Chlorure de potassium.. | 0,95 | 3,64 | 8,15 | 2,09 | 9,16 | 17,00 | 19,69 | 1,70 |
| Eau..... | 7,28 | 4,56 | » | 8,82 | 5,34 | » | » | » |
| Acide phosphorique, chaux, silice..... | 1,19 | 3,73 | 2,64 | 2,28 | 3,86 | 27,00 | 0,26 | 0,24 |
| | 10 0,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Si l'on veut retirer le carbonate de potasse de ces *potasses* impures, on n'a qu'à les traiter à froid par leur poids d'eau qui dissout le carbonate de potasse très soluble et dont la dissolution forme un liquide qui ne dissout qu'un peu de carbonate de soude et pas sensiblement les autres sels. Ce liquide évaporé donne la potasse raffinée ou carbonate de potasse commercial.

Il convient de rappeler la signification de certaines expressions qui ont perdu de leur importance en même temps que les produits qu'elles servaient à désigner. Ce sont les *cendres gravelées*, le *flux noir*, le *flux blanc*.

Les cendres gravelées sont le produit de la calcination à l'air sur une aire bien battue et entourée de pierres sèches formant un petit mur, de la lie des vins à laquelle on ajoute des pépins, des grappes et des sarments de vigne qui compromettent d'ailleurs la pureté du produit obtenu autrefois recherché. Le bitartrate de potasse de la lie donnait, après égouttage, pressage, moulage dans des chausses de laine et calcination, des cendres d'un blanc plus ou moins gris formées de carbonate à peu près pur. L'industrie de l'acide tartrique a traité depuis avec plus de profit les tartrates des lies de vin.

Le *flux noir* est un mélange de carbonate de potasse et de cyanure de potassium résultant de l'action de la chaleur rouge sur un mélange de 2 parties de crème de tartre et d'une partie de nitre.

Le *flux blanc* s'obtient de la même manière mais en doublant la proportion de nitre. Il reste un peu d'azotite avec le carbonate de potasse.

## Extraction de la potasse des varechs.

Les sels de potassium ne peuvent être retirés des varechs avec un profit véritable que si les varechs servent en même temps ou surtout comme matières premières du brome et de l'iode. Ces deux métalloïdes étant surtout produits aujourd'hui, le premier à Stassfurt, le second au moyen des nitrates de Chili, on comprend que les varechs aient perdu de leur importance. Cependant, il

(1) PÉRIER, *Mémoires de la Société d'agriculture, sciences et arts de Valenciennes*, t. V.

existe encore en Bretagne des usines où l'on extrait l'iode des varechs ; il convient donc d'exposer le procédé qui permet d'en retirer la potasse.

Il y a d'abord le procédé primitif qui consiste à incinérer le varech comme on incinère les végétaux terrestres et à obtenir une masse un peu vitrifiée (cendre ou *soude de varech* ou Kelp) renfermant en moyenne 20 à 25 p. 100 de sels de potasse principalement formés de sulfate et de chlorure. C'est une opération qui a l'inconvénient de laisser se perdre de l'iode par volatilisation. Le procédé de Stanford utilisé depuis 1863 dans l'île de Tyree en Écosse est plus avantageux parce que les algues d'abord desséchées sont ensuite distillées dans des cornues à gaz. Le charbon qui forme le résidu cède à l'eau bouillante ses iodures, chlorures et sulfates et les produits volatils condensés sont analogues à ceux de la houille et peuvent comme ceux-ci être traités pour l'extraction des mêmes produits (sels d'ammoniaque, acide acétique, paraffine, gaz éclairant, etc.). Ce charbon peut aussi être utilisé comme noir animal de bonne qualité. Il y a lieu de distinguer le varech qui croît sur les bords de la mer (varech scié) avec celui que la mer jette sur la côte (varech venant). Le premier (chêne de mer, goémon) est moins riche en potasse et surtout en iode que le second (chiendent de mer).

### Extraction des sels de potasse des vinasses de betterave.

Il convient d'exposer d'abord cette industrie telle qu'elle fut fondée en 1838 par Dubrunfaut, puis de la suivre dans ses développements récents. Elle avait pour but d'utiliser le résidu solide et fixe de l'évaporation et de la calcination des vinasses qui représentent le résidu liquide de la distillation de l'alcool. On sait que les liquides d'où l'on extrait l'alcool par distillation ne sont autres que les mélasses provenant des sucreries qui ont subi l'action des ferments solubles sécrétés par les levures. La composition chimique du *salin* provenant de la calcination du résidu de l'évaporation des vinasses s'éloigne peu de celle-ci : carbonate de potasse 35 p. 100 ; sulfate de potasse 5 p. 100 ; chlorure de potassium 17 p. 100 ; carbonate de soude 16 p. 100 ; matières insolubles 27 p. 100.

Les vinasses qui marquent environ 4° Baumé sont d'abord neutralisées par des eaux de lavages de salins obtenues dans des opérations précédentes, puis évaporées dans des chaudières dont le fond présente du côté du liquide des convexités et, du côté de la surface de chauffe, des concavités correspondantes. Il en résulte une augmentation de la surface du fond sans que l'appareil atteigne de grandes dimensions. Le liquide est ainsi amené à marquer 25° Baumé, et on l'abandonne dans des bacs où il laisse se déposer du sulfate de potasse. On l'envoie alors dans des bacs placés sur le toit d'un four à réverbère où il se concentre encore avant d'être versé par un conduit vertical sur la sole de ce four. On le fait avancer de la partie la plus éloignée du foyer vers la partie la plus voisine où il reçoit un coup de feu qui ne doit pas être tel que le sulfate puisse être réduit par le charbon divisé qui s'y trouve mêlé, ni qu'il soit amené à la consistance fluide qui le rendrait compact et difficile à épuiser par l'eau après refroidissement. Si l'incinération est suffisante, les eaux de lavage doivent passer incolores.

La masse retirée du four est déposée en fragments dans une pièce aérée où

l on admet que la combustion des parties charbonneuses s'achève et il en résulte une substance poreuse, un peu grise. C'est le *salin brut de betterave*, qui n'est employé sous cette forme que pour la fabrication des savons mous, et qui est transformé en produits plus purs pour les autres usages.

La *potasse de betteraves* ou *potasse épurée* de betteraves est obtenue en lavant le salin brut avec des quantités d'eau assez faibles pour former des solutions concentrées de la partie la plus soluble du salin. On a ainsi un produit plus riche en carbonate de potasse.

Si l'on veut avoir la *potasse raffinée de betterave*, on dissout la potasse épurée dans de l'eau bouillante et on concentre. Il se sépare d'abord du sulfate de potassium que l'on pêche.

Lorsque le liquide marque 40° Baumé, on le coule dans des cristallisoirs de forme conique en tôle dans lesquels le chlorure de potassium cristallise; puis on concentre à l'ébullition l'eau mère dans trois séries de chaudières. Dans les premières c'est encore du chlorure de potassium qui se dépose; dans les secondes c'est le carbonate de soude; enfin, le carbonate de potasse est recueilli dans les troisièmes. On le reprend et le chauffe au rouge sombre et on le réduit en granules. Le produit refroidi est blanc.

C'est Warnhagen qui en 1840 commença cette industrie en Allemagne.

En France, elle a subi des perfectionnements. D'abord on a pensé à évaporer les vinasses dans le vide, puis on s'est proposé de recueillir les produits volatils de la calcination et on a distillé dans des cornues en fonte. Le résidu, charbon de vinasse, est un produit qui fournit une potasse bien exempte de sulfure, résultat apprécié dans l'industrie.

Les produits volatils non condensables sont des gaz combustibles dont la chaleur de combustion est utilisée pour chauffer les cornues; ils sont formés de : $CO^2 = 46$ p. 100, $CO = 12$, $H = 34$, $CH^4 = 8$.

Les produits volatils condensables sont des sels d'ammoniaque, sulfure et cyanure, des composés méthyliques, sulfure, hydrate de méthyle et triméthylamine. C. Vincent, à qui l'on doit ces perfectionnements, a montré de plus que l'acide chlorhydrique sec donne avec la triméthylamine du chlorure de méthyle et du chlorhydrate d'ammoniaque.

## Extraction de la potasse des laines en suint.

Vers 1860, Maumené et Rogelet ont indiqué un procédé fort intéressant d'extraction par l'eau à température ordinaire du carbonate de potasse contenu dans les laines en suint. Leur brevet, pris en Angleterre, est du 15 juin 1859 (1).

Les eaux de lavage ont à peu près une densité de 1,10. Elles sont concentrées et calcinées. Le résidu est formé de sels de potassium que Maumené appelait le sudorate de potassium. Ce salin est dissous, puis concentré jusqu'à 50° (Baumé). Par le refroidissement, il se sépare un mélange de chlorure et de sulfate de potassium. Le carbonate de potasse exempt de carbonate de soude est extrait de l'eau mère.

(1) Maumené et Rogelet, *Répertoire de chimie appliquée*, 1860, p. 33

Sur 1 000 kilogrammes de laine lavée, on retire 75 kilogrammes de carbonate de potasse.

Les acides gras réunis à la potasse dans le suint sont les acides oléique, stéarique et acétique avec un peu d'acide valérianique. La laine renferme aussi des sels ammoniacaux et des substances insolubles dans l'eau mais solubles dans le sulfure de carbone (les produits extraits ainsi contiennent surtout de la cholestérine).

Le tableau des quantités, pour 100 parties de laine, de l'eau, des produits solubles dans l'eau, de ceux solubles dans le sulfure de carbone qui sont relatives aux diverses races de mouton a été dressé par Chludinsky. C'est le mouton polonais qui donne de beaucoup le plus grand poids de substance extractible par l'eau.

C'est *H. Hartmann* qui a introduit dans l'Allemagne septentrionale cette industrie qui est restée prospère en France dans la région du nord (Roubaix, Reims, etc.) et en Belgique, de Liége à Anvers.

D'après *F. Fischer*, les sels solubles extraits du suint renferment 85,35 p. 100 de carbonate de potasse, 6,15 p. 100 de chlorure, 2,98 de sulfate de la même base et 5,52 p. 100 de carbonate de soude ; les sels qui accompagnent le carbonate de potasse sont dus en grande partie à l'eau de lavage (1).

La maison W. Graff, de Lesum, traite pour l'extraction des sels de potassium les potasses brutes de six laveries voisines.

*H.-T. Vulté* (2), de Rochelle (États-Unis) a breveté un procédé pour l'extraction de la potasse du suint. Il traite le suint par le pétrole lourd à chaud jusqu'à précipitation complète des albuminoïdes et des matières minérales à base de potasse insolubles dans le pétrole.

Le résidu séparé par décantation est lavé au pétrole léger et calciné.

## DEUXIÈME PARTIE

### Préparation de la potasse par les procédés de Ortlieb et Müller et d'Engel.

Le procédé de la fabrication de la soude par la réaction réciproque du chlorure de sodium et du bicarbonate d'ammoniaque n'est pas applicable à la potasse parce qu'il ne donne pas un bon rendement (20 p. 100) en carbonate de potasse, mais on a obtenu des résultats plus avantageux en remplaçant l'ammoniaque par la triméthylamine. Ceci a été mis en pratique à l'usine de Croix (Nord) ; c'est le procédé de J. Ortlieb et Müller.

Si l'on fait passer un courant de gaz anhydride carbonique dans un mélange de une molécule de carbonate neutre de triméthylamine et de deux molécules de chlorure de potassium à 23°, on obtient un précipité de bicarbonate de potasse représentant 38,7 p. 100 du poids du chlorure de potassium. A 115° sous pression, on peut éviter la réaction inverse qui est totale à 150°. Si on fait réagir $2^{mol},22$ de triméthylamine avec deux molécules de chlorure de potas-

(1) R. Wagner, F. Fischer et L. Gautier, *Traité de chimie industrielle*, 4e édition française, Paris, Masson, t. I, p. 631, 1901.

(2) H.-T. Vulté, brevet américain, n° 559 286, 12 mai 1896.

sium, on arrive à transformer 97,12 p. 100 de chlorure de potassium ; il est donc nécessaire de prendre un excès de triméthylamine qui se retrouve dans la solution sous la forme de sesquicarbonate. Les appareils sont très différents de ceux qui servent dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque. La maison Tilloy-Delaune et C^ie^ fabriquait, il y a une vingtaine d'années, près de deux tonnes de sels de triméthylamine par jour. Cette triméthylamine est fournie par la distillation des vinasses de betteraves par le procédé de Vincent. On en obtient aussi par l'évaporation du suint de la laine (R. Lagerie).

Le sulfate de potassium ne peut remplacer le chlorure dans cette fabrication, tandis que le sulfate de soude peut être transformé en carbonate (1).

R. Engel (2) a remarqué que le chlorure de potassium se transforme en carbonate double de potassium et de magnésium si on le traite en solution par le gaz carbonique en présence de magnésie ou de carbonate de magnésie. Ce carbonate double se dépose tandis que le chlorure de magnésium reste en solution. Le carbonate double, dont la formule serait $CO^3Mg.\ CO^3KH$, se décompose par la chaleur en carbonate de magnésie et carbonate de potassium.

*Precht* a repris, en 1891, le procédé d'Engel et l'a perfectionné au point de vue des appareils. Le carbonate double purifié est alors $MgKH\ (CO^3)^2 + 4H^2O$ qu'on lave avec une solution de bicarbonate de magnésie, ce qui évite sa décomposition et permet de le laver assez complètement pour qu'il ne renferme plus que 0,2 à 0,3 p. 100 d'impuretés. La décomposition se fait à 140° sous 2,5 atmosphères de pression environ, à Neu-Stassfurt, où ce procédé est préféré au procédé Leblanc parce qu'il donne une potasse bien exempte de soude. Le procédé de Borsche et Brünjes n'est plus employé.

## Préparation de la potasse caustique.

La potasse caustique se prépare encore par l'action de la chaux sur le carbonate de potasse de la même manière que la soude (Voy. *Industrie de la soude*).

Depuis 1898, Bacon a remplacé la chaux par la strontiane, dont l'hydrate est beaucoup plus soluble, ce qui facilite la séparation du carbonate terreux qui se dépose cristallisé.

*Polony* (3) a breveté un procédé ayant pour but de préparer la potasse en décomposant ses sels à une température extrêmement élevée par le gaz à l'eau. Les sels seraient placés sur une sorte de tamis placé dans une cornue. L'alcali produit et fondu traverserait le tamis et viendrait se rassembler sur une plaque en tôle.

*Groff* (4), de Nuremberg, a proposé de traiter les vinasses de betteraves par la chaux afin de laisser en solution la potasse et la soude à l'état d'hydrates avec 1 p. 100 seulement de chlorure de potassium. On ajoute alors la quantité exactement nécessaire de carbonate de potassium pour transformer la soude en

(1) Ortlieb et Müller, *Bull. scient. du dép. du Nord*, 1880, p. 228 et 359 ; *Bull. Soc. chim.* 37-45.
(2) R. Engel, *C. R.*, XCII, p. 725, 1881.
(3) Polony, brevet français, n° 216 220, 19 septembre 1891 ; 30 décembre 1891.
(4) Groff, brevet français, n° 260 907, 31 octobre 1896 ; 8 février 1897.

carbonate double de soude et de potasse, puis on extrait la potasse non combinée à l'alcool.

*André* (1) introduit dans la lessive de potasse évaporée à consistance sirupeuse un peu de chlorure de cobalt afin de lui donner une teinte bleutée.

On peut obtenir (2) de la potasse caustique pure dans une solution renfermant 0,55 p. 100 de chlorure de potassium, en concentrant et laissant cristalliser à 60° et en séparant les cristaux de potasse d'avec la solution, à la condition de ne pas laisser la température tomber au-dessous de 35°.

La potasse se prépare aussi maintenant par la voie électrolytique. Nous avons exposé à propos de la soude les procédés électro-chimiques susceptibles de produire les alcalis libres. La Société de Griesheim a donné une méthode également électrolytique de raffinage de la potasse caustique (3).

**Dosage de la potasse.** — Nous allons d'abord exposer les méthodes de dosage employées aux mines d'Anhalt.

Si l'on veut déterminer la potasse seule dans la carnallite, la kaïnite et la sylvine, on prend 100 grammes de l'échantillon supposé homogène ou bien pulvérisé et mélangé de manière à le rendre tel, et on place la substance dans une fiole jaugée de 1 000 centimètres cubes. On y verse 500 à 600 centimètres cubes d'eau bouillante additionnée de 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (pour dissoudre la polyhalite s'il s'en trouve). On laisse refroidir et on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge. On agite et on filtre. On prend 100 centimètres cubes de la liqueur que l'on met dans une fiole de 500 centimètres cubes. On ajoute de l'eau (environ la moitié du volume de la fiole), puis, après ébullition du chlorure de baryum en solution normale (104 grammes de chlorure sec par litre), on évalue le volume du précipité en connaissant le nombre de centimètres cubes de la solution barytique employée et le poids spécifique du sulfate de baryte précipité. Alors, après refroidissement, on verse de l'eau de manière que le volume de la partie du liquide soit exactement de 500 centimètres cubes. On agite et on filtre. Sur 50 centimètres cubes de la liqueur évaporée à sec, et correspondant à 1 gramme de substance, on dose la potasse par l'acide chloroplatinique et on pèse le chloroplatinate recueilli sur un filtre lavé à l'alcool à 90 p. 100 et séché à 120°.

On peut se proposer d'évaluer séparément les quantités de potasse qui se trouvent à l'état de sulfate et de chlorure dans le minéral à essayer ; il est alors nécessaire de doser séparément le chlore, l'acide sulfurique, la chaux, la magnésie, les alcalis, l'eau et le résidu insoluble dans l'eau ; mais il faut savoir comment effectuer le calcul de l'analyse.

De la totalité de l'acide sulfurique on retranche la quantité de cet acide combiné à la chaux ; puis, le reste de l'acide sulfurique est divisé en deux parts égales afin de calculer les quantités de sulfate de potasse et de sulfate de magnésie, car ces deux sels sont en proportions égales dans la kaïnite et la schœnite. S'il reste un excès de potasse non combinée à l'acide sulfurique, on la considère comme combinée au chlore sous la forme de sylvine ; de même, si c'est de la magnésie qui est en excès, on admet qu'elle était à l'état de chlorure

(1) André, brevet français, n° 264 499, 27 février-5 juin 1897.
(2) Salzbergwerk, brevet allemand, n° 117 748, 4 février 1900.
(3) Brevet anglais, n° 11 650, 23 mai 1898.

dans l'échantillon primitif. On saura ainsi quelle est la proportion de potasse qui est sous la forme de kaïnite et celle qui est sous la forme de schœnite et de sylvine.

Le sodium est toujours compté comme combiné au chlore.

Lorsque l'on ne désire doser que la potasse il n'est pas nécessaire de séparer les bases alcalino-terreuses parce que le chlorure double de platine et de calcium ou de platine et de magnésium sont plus solubles que le chloroplatinate de sodium lui-même. La méthode de Finkner qui consiste à évaporer le sel de potasse avec le chlorure de platine sans éliminer l'acide sulfurique, à réduire le chloroplatinate de potassium et à peser le platine donne de bons résultats, quand on l'applique avec soin (1).

*Ch. Fabre* (2), dans le dosage de la potasse, réduit le chloro-platinate dissous dans l'eau bouillante par le magnésium commercial en poudre bien lavé à l'alcool et à l'eau distillée, et ajoute ce métal par petites portions dans la solution chaude vers 60° ; puis, il dose le chlore par la solution titrée de nitrate d'argent avec le chromate neutre de potasse comme indicateur.

*F.-S. Shiver* (3) dose la potasse dans les engrais à l'état de perchlorate. Il a fait une étude des procédés de dosage pratiqués à Stassfurt et à Anhalt et a trouvé qu'ils donnaient des résultats un peu trop élevés. Le perchlorate de potasse étant presque insoluble dans l'alcool fort, se recommandait bien aux chimistes.

D'ailleurs Serullas est le premier qui ait signalé cette propriété du perchlorate de potasse, et Schlœssing, puis Kraut, en ont fait une méthode analytique qui n'a pas donné des résultats très exacts avant que *W. Wense* (4) ait montré que le précipité est encore moins soluble dans l'alcool lorsque l'on opère en présence d'un excès d'acide perchlorique.

Ce chimiste commence par éliminer l'acide sulfurique par le chlorure de baryum (et au besoin les autres acides non volatils), puis ajoute à la solution chauffée au bain-marie de l'acide perchlorique goutte à goutte en quantité représentant à peu près 1,5 à 1,75 fois le poids de cet acide qui serait théoriquement nécessaire pour précipiter toute la potasse. On obtient un précipité granuleux. Ce précipité est recueilli, lavé à l'alcool à 96° additionné de $\frac{2}{10}$ de son poids d'acide perchlorique. On finit par des lavages à l'alcool pur pour enlever l'acide perchlorique. On pèse sur filtre taré après avoir séché à 120°-130°. Une partie de perchlorate de potasse correspond à 0,5382 de KCl ou à 0,6289 de $SO^4K^2$.

La méthode essayée sur du chlorure de potassium très pur, puis avec des produits naturels, carnallite et kaïnite, a donné de bons résultats.

*R. Caspari* (5) préfère au filtre ordinaire des tubes d'amiante, ce qui permet de sécher vite à 130°-150° (en 20 minutes). Il conseille de faire la précipitation de l'acide sulfurique des sulfates en milieu très acide avec une solution chlor-

(1) Rose, *Handb. d. anat. Chem.*, II, p. 923.
(2) Ch. Fabre, *C. R.*, séance du 8 juin 1896.
(3) F.-S. Shiver, *J. am. chem. Soc.*, p. 33, 1899.
(4) W. Wense, *Zeit. anorg. Chem.*, p. 691, 1891 ; p. 233, 1892.
(5) R. Caspari, *Zeit. anorg. Chem.*, p. 68, 1893.

hydrique de chlorure de baryum. Il chasse les sels ammoniacaux avec de la soude. Il a observé que cette méthode est bonne dans la plupart des cas. Le perchlorate ne retient que $0^{gr},00057$ d'acide phosphorique en moyenne sur un poids ordinaire de perchlorate correspondant à un dosage.

*Kreider* a également confirmé l'excellence de cette méthode.

Schlœssing a montré que la présence des sels de chaux et de magnésie ne gênait pas dans ce dosage. Kreider l'a confirmé, pour la magnésie.

Il est nécessaire de connaitre le moyen de préparer l'acide perchlorique pur qui doit servir à cet usage. Il y a plusieurs méthodes.

Celle de Schlœssing consiste à décomposer par la chaleur le chlorate de potassium pur du commerce en perchlorate et chlorure. On reprend par l'eau, on fait cristalliser. Les premiers cristaux déposés sont formés de perchlorate. On les recueille, on les dissout dans l'eau et on met l'acide perchlorique en liberté en ajoutant de l'acide fluosilicique qui précipite la potasse et laisse l'acide perchlorique en solution. On filtre, on sature la solution acide par l'ammoniaque après l'avoir concentrée, puis on décompose le sel d'ammoniaque par l'eau régale et on évapore à consistance sirupeuse. On abandonne deux jours pour laisser se déposer les traces de perchlorate de potasse qui pourraient souiller la solution. Ou décante le liquide qu'on essaie avec une solution titrée de chlorure de potassium avant de l'utiliser dans les analyses.

*Perrey* préfère partir du chlorate de baryum en solution, mettre l'acide chlorique en liberté par l'acide sulfurique, séparer le sulfate de baryte, évaporer, puis chauffer l'acide chlorique et recueillir comme acide perchlorique ce qui distille lorsque l'on voit apparaître des vapeurs blanches (Voy. Grandeau, *Traité d'analyses des matières agricoles*, 1, p. 88-91).

La méthode de Caspari est analogue à celle de Schlœssing; celle de Kreider est moins précise, mais plus rapide, et pratiquement suffisante d'après Shiver, si l'on a l'habitude de s'en servir et de faire la très petite correction due à ce qu'elle donne des traces de chlorure de sodium dont le poids vient s'ajouter à celui du précipité insoluble dans l'alcool. Elle consiste à décomposer le chlorate de soude par la chaleur et le perchlorate par l'acide chlorhydrique qui dissout l'acide perchlorique et fort peu de chlorure de sodium qu'on sépare. On concentre la solution jusqu'à l'apparition de fumées blanches, puis on peut s'en servir.

*H. Neubauer* (1) a indiqué une méthode de dosage du potassium dans les sels de potasse qui a l'avantage d'être rapide. Comme elle est basée sur celle de Finkner, nous n'avons qu'à renvoyer le lecteur au mémoire original pour les questions de détail. Neubauer pèse le platine obtenu par la réduction du chloroplatinate de potassium et multiplie le nombre qui exprime ce poids par 0,48108 pour obtenir la valeur du poids correspondant d'oxyde de potassium $K^2O$.

## Hypochlorite de potasse ClOK.

Ce sel est employé industriellement en dissolution comme décolorant : c'est l'eau de Javel. On peut le préparer en faisant passer un courant de chlore

(1) H. Neubauer, *Zeit. f. anorg. Chem.*, XXXIX, p. 481.

dans une solution aqueuse de potasse caustique. On prend 1 partie de potasse pour 8 parties d'eau. Il faut absolument éviter l'élévation de la température et il est nécessaire que l'alcali reste en excès dans la solution. En observant ces conditions, les produits obtenus sont du chlorure de potassium qui se dépose et de l'hypochlorite qui reste en solution.

Si l'on saturait complètement la potasse par le chlore on obtiendrait, dès que le chlore serait en excès, du chlorure de potassium et de l'acide hypochloreux, la réaction pouvant être représentée par la formule :

$$ClOK + 2Cl + H^2O = KCl + 2ClOH.$$

Si la température venait a s'élever au-dessus de 27°, l'hypochlorite se décomposerait en chlorure et chlorate ; c'est la réaction qu'on utilise pour la préparation de chlorate. Si l'on remplace l'alcali par son carbonate, on obtient aussi de l'hypochlorite et voici les réactions qui rendent compte des faits :

$$CO^3K^2 + Cl^2 + H^2O = CO^3KH + KCl + ClOH,$$
$$2ClOH + CO^3K^2 = 2ClOK + CO^2 + H^2O,$$

avec

$$2CO^3KH + Cl^2 = ClOK + KCl + 2CO^2 + H^2O.$$

Si le chlore est en excès, il y a formation d'acide hypochloreux libre par la réaction :

$$CO^3KH + Cl^2 = KCl + ClOH + CO^2.$$

On peut aussi préparer l'hypochlorite de potassium en saturant l'hypochlorite de chaux par du carbonate ou du sulfate de potassium.

On a encore préparé dans l'industrie d'autres hypochlorites : celui d'aluminium (*Wilson*), celui de magnésium (*Ramsay*, *Grouvelle*), celui de zinc (sel décolorant de *Varrentrapp*). Tous ont été obtenus par la réaction des sulfates des métaux correspondants avec l'hypochlorite de chaux. Ils ont l'avantage de n'être pas caustiques.

Les hypochlorites alcalins peuvent être produits par électrolyse. *Hermite*, *Kellner*, *Œttel*, *Knöfler*, *Weiss*, *Wohlwil*, *Haas*, *Förster*, ont imaginé des méthodes et des appareils intéressants.

## Préparation du chlorate de potassium.

Le chlorate de potasse, sel solide bien cristallisé, fusible à 334° et décomposable à 352° (Pohl), se préparait pendant longtemps en traitant le chlorate de calcium par le chlorure de potassium. On chauffait dans des chaudières analogues à celles qui servent à concentrer les lessives de soude, la solution de chlorate jusqu'à ce que la liqueur marquât 40° Baumé.

Alors on faisait cristalliser le chlorate de potassium, beaucoup moins soluble que le chlorure de calcium, dans des bassins de fonte ou de bois doublés de plomb. Les eaux mères étaient recueillies sur un sol asphalté. On raffinait le produit en le soumettant à plusieurs recristallisations ; on laissait égoutter douze heures.

Actuellement, le chlorate de potassium est obtenu par la voie électrolytique

très facilement et économiquement sans passer par les sels de chaux, au moyen des procédés de *Gall et de Montlaur*.

On sait que si l'on travaille à chaud, lorsqu'on fait agir le chlore sur une solution de potasse, l'hypochlorite se décompose en chlorate peu soluble à froid et chlorure assez soluble. Comme cette action se fait d'une manière continue, il en résulte que pratiquement l'équation qui rend compte de ce qui se passe dans l'électrolyse d'une solution de chlorure de potasssium peut s'exprimer par la formule :

$$KCl + 3H^2O = 3H^2 + ClO^3K.$$

La tension électrique, si elle n'atteignait pas 2 volts, suffirait à élect olyser l'eau avec dégagement d'hydrogène et d'oxygène, mais il n'y aurait pas formation de chlorate ; la production de ce produit exige une plus forte tension ($4^{volts},36$ par bain).

Dans le procédé de Gall et de Montlaur les cuves sont en lave de Volvic ; un diaphragme poreux les divise en deux parties étanches ; la cathode est une lame de tôle, l'anode est une feuille de platine de 1/10 de millimètre d'épaisseur tendue sur un cadre en fer recouvert de caoutchouc.

Le platine ne s'use pas si le bain reste alcalin.

Les cuves sont isolées du sol de l'usine par des godets en porcelaine contenant de l'huile ; le sol de l'usine est isolé de la terre, car il est formé d'un plancher reposant sur un système de godets analogues aux précédents.

Les ouvriers sont ainsi protégés contre les accidents spéciaux à ce genre de fabrication.

La densité du courant est de 1000 ampères par mètre carré et les cuves sont associées en tension par groupes de quinze à vingt.

Au début on place dans les cuves une dissolution de chlorure de potassium à 25 p. 100 et on la chauffe à 50-60°, après avoir ajouté de la potasse.

Il est inutile de continuer à chauffer ensuite, les résistances suffisant à maintenir la masse à une température convenable, tandis qu'une élévation trop élevée du thermomètre ($t° > 170°$) nuirait au rendement.

Le chlore de l'anode donne, avec la potasse, du chlorate ; le potassium de la cathode reconstitue la potasse décomposée ; si donc, pour une circulation bien réglée, cette potasse est renvoyée dans les compartiments positifs, on voit que la seule quantité de potasse à fournir est celle de la mise en marche, mais que ce qui s'use c'est le chlorure de potassium qui constitue donc la matière première de la fabrication.

Le chlorate qui tombe au fond des cuves est pêché, égoutté et raffiné comme celui produit par le procédé ancien.

La présence du diaphragme est rendue avantageuse par la propriété que l'hydrogène a de réduire le chlorate. On diminue la cellule négative et on accroît au contraire la cellule positive, afin d'éviter cette action qui ne peut pas être tout à fait nulle.

L'hydrogène qui se dégage à la cathode (100 mètres cubes pour 1000 kilogrammes de $ClO^3K$ produits) s'échappe par des cheminées d'appel en entraînant des gouttelettes de la solution de chlorure de potassium qui viennent se déposer sur le toit de l'usine et lui donner une couleur blanchâtre.

L'eau s'évapore en partie et est entraînée aussi avec le chlorate que l'on retire, mais on peut, en ajoutant d'une manière à peu près continue du chlorure de potassium, marcher pendant des semaines. Il faut pour cela que le chlorure introduit ne soit pas souillé d'impuretés (1/2 p. 100 au plus de matières étrangères).

La vidange des cuves s'impose de temps en temps pour remettre en état les électrodes et les contacts. Les électrodes doivent être telles qu'elles ne puissent être une cause de production d'oxydes métalliques dans le bain, car ces oxydes décomposent le chlorate et pourraient compromettre gravement le rendement.

Le prix de revient du chlorate est donc surtout fonction du prix de la force, et lorsqu'il s'agit des forces hydrauliques, ce sont les travaux de captage qui doivent être envisagés.

Comme la première grande usine qui a fait cette fabrication est celle de Vallorbe, nous citerons les chiffres correspondant à cette excellente installation (1).

La chute utilisée est celle du Saut du Day de la rivière Orbe ; elle a 70 mètres et la force captée est de 3000 chevaux. Les frais ont été :

| | | |
|---|---|---|
| Concession de terrains | 30 000 | francs. |
| Barrage | 20 000 | — |
| Tunnel d'arrivée de l'eau et accessoires | 50 000 | — |
| Tuyau d'amenée d'eau aux turbines | 30 000 | — |
| Turbines et vannes | 110 000 | — |
| Bâtiments des turbines | 20 000 | — |
| Dynamos | 300 000 | — |
| Dépenses diverses | 40 000 | — |
| | 600 000 | francs. |

Si l'on compte les intérêts du capital à 5 p. 100 et l'amortissement aussi à 5 p. 100, un cheval électrique ayant coûté 200 francs revient par an à 10 francs plus 10 francs, soit à 20 francs.

Comme on travaille 300 jours, cela met le cheval-jour à 0 fr. 07. Comme le cheval-jour fait plus d'un kilogramme de chlorate, on voit que la force hydraulique revient dans ce cas à peu de chose.

Gall et Montlaur avaient essayé leur procédé dans leur usine de Villers-sur-Hermes (Oise) avant d'entreprendre la fabrication en grand à Vallorbe.

Depuis, la Société d'électro-chimie de Paris a produit des chlorates à Saint-Michel-de-Maurienne (à 11 kilomètres de Modane) par le même procédé, en empruntant 3000 à 4000 chevaux à l'Arc. Les cuves sont doublées de plomb et ont 50 mètres cubes de capacité. Les anodes épaisses de 1 millimètre sont en platine iridié. Les cathodes sont formées d'un alliage fer-nickel et recouvertes d'amiante. La densité du courant est de 465 ampères et la température des bains est de 45°.

La Société d'électro-chimie fait environ 2000 tonnes de chlorate dans ses deux usines de Vallorbe et de Saint-Michel.

En Suède, le même procédé et les mêmes ressources naturelles en chutes d'eau ont donné naissance à des usines florissantes (à Mansboë).

(1) Würtz, *Dict. de chimie pure et appl.*, 2e suppl., III, 428, Paris, 1896, Hachette.

Le prix du chlorate de potassium est tombé de 120-145 francs les 100 kilogrammes à 67 fr., 75 environ.

On a cherché à travailler sans diaphragme.

*C. Kellner* (1890) ajoute alors 3 p. 100 d'hydrate de calcium et *Schuckert* (1895) 1 à 3 p. 100 de bicarbonate alcalin de manière que l'alcalinité soit toujours due aux carbonates et non aux alcalis caustiques qui altèrent le charbon de l'anode de l'appareil.

*Hurter* (1894) se sert de vases en fonte qui forment la cathode, l'anode étant en platine.

*Œttel* (1894-1898), *Förster* (1899) et *Müller* ont étudié les réactions qui se passent dans la production des chlorates ; et on peut conclure de leurs recherches que ces chlorates se produisent de la manière la plus avantageuse lorsqu'on élimine la réduction à la cathode par addition de chromate de potassium, par exemple, à la solution, comme l'a conseillé Müller (1899). Il peut être bon de laisser la solution acquérir une légère acidité telle que de l'acide hypochloreux libre puisse exister, d'opérer dans des cuves dont le volume soit grand par rapport à l'intensité du courant, d'agiter l'électrolyte pour favoriser les réactions secondaires, enfin de travailler à une température supérieure à 40° afin d'éviter la production de perchlorate.

*Vaubel* (1898) se sert d'un diaphragme et met une solution de bicarbonate dans la cellule de l'anode et une solution de chlorure dans le liquide qui baigne la cathode. Il évite ainsi la formation de chlorure.

On peut préparer par électrolyse des perchlorates en partant des chlorates d'après *Förster* (1898). Il faut une solution neutre à 50 p. 100 de chlorate de sodium, sel qui est très soluble, et une densité de 8 ampères par décimètre carré et $4^{volts},5$. Le rendement est 98 p. 100 de la théorie. Si c'est le sel de potassium que l'on veut préparer, on ajoute alors du chlorure de potassium à la solution. Le perchlorate de ce métal très peu soluble se dépose, laissant le chlorure de sodium en solution (1).

(1) R. Wagner, E. Fischer et L. Gautier, *Traité de chimie industrielle*, 4e édition française, Paris, 1901, Masson et Cie.

# MÉTALLURGIE

## LES MÉTAUX ALCALINS

### GÉNÉRALITÉS SUR L'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE DES MÉTAUX ALCALINS

Les difficultés de l'électro-métallurgie des métaux alcalins sont nombreuses (1).

D'abord les chlorures et les oxydes des alcalins sont caustiques pour les vases électrolytiques à la température de leur fusion; ensuite, le point de fusion de ces chlorures est souvent voisin du point d'ébullition des métaux qui y entrent, et l'on sait que la vapeur de ces métaux est corrosive et détruit rapidement les appareils avec lesquels elle est en contact.

On a pris alors des bains de chlorures doubles à point de fusion plus bas que celui du chlorure simple; mais une autre difficulté se présentait : le métal produit à l'état liquide, plus léger que le chlorure double fondu, venait surnager, ce qui présente des inconvénients sur lesquels nous reviendrons pour le lithium qui est l'alcalin le moins dense. On a observé un phénomène qui a beaucoup compliqué les opérations et qui consiste dans la diffusion du métal dans la masse de l'haloïde fondu, ce qui a pour effet de transformer le bain en une sorte de sous-chlorure qui se combine avec le chlore de l'anode pour reformer le sel primitif, d'où grande perte d'énergie et quelquefois simplement grande augmentation dans la résistance du bain. Alors, on s'est servi de métaux fondus comme cathode, du mercure ou du plomb. Avec le platine, lorsqu'on électrolyse le chlorure de sodium, on obtient un alliage riche en sodium qui est léger et vient surnager; l'électrode en plomb disparaît et le sodium ne trouve plus ce métal au pôle négatif pour s'y allier.

### LITHIUM Li = 7,03

**État naturel.** — Le lithium, qui n'est nulle part très abondant, se rencontre dans un assez grand nombre d'eaux minérales et dans plusieurs minéraux définis. Ainsi, on l'a signalé à l'état de chlorure dans les eaux de la mer (Dieulafait). W.-A. Miller l'a trouvé dans une source des Cornouailles; Berzélius, dans les eaux de Carlsbad, de Franzbad et de Marienbad; Brandes, dans celles de Pyrmont; Fuchs et Fickentscher, dans celles de Kissingen.

Les eaux de Bourbonne-les-Bains contiennent par litre 0gr,088 de chlorure

(1) *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, 2e supplément, III, 411.

de lithium; celles de la Bourboule en renferment $0^{gr},024$. Les sources de Vichy possèdent $0^{gr},030$ à $0^{gr},040$ de bicarbonate de lithine par litre et celles de Royat en sont un peu plus riches ($0^{gr},050$) d'après Wilm.

On trouve le lithium dans des feldspaths, dans beaucoup de micas et dans les cendres de certaines espèces de tabac.

Les minéraux lithinifères sont : le *lépidolithe* de Bohême (3,4 p. 100), le *triphane* d'Utö, et d'Amérique, la *triphylline* de Bavière, l'*amblygonite* (8 à 11 p. 100), et la *minette* des Vosges.

Il est rare, lorsque l'on veut avoir de grandes quantités de minerai, que l'on puisse s'en procurer un qui contienne plus de 4 p. 100 de lithium. On doit souvent se contenter de 1,5 à 2 p. 100; sauf, lorsque l'on peut employer l'amblygonite.

Le *lépidolithe* est un mica à base de potasse et de lithine, il renferme jusqu'à 10 p. 100 de fluor; c'est donc un fluosilicate dont la formule est difficile à établir. Il renferme aussi du rubidium et du cœsium; on le trouve à Zinnwald (Bohême), à Rosena (Moravie), à Altenberg en Saxe, à Utö (Suède), à Limoges et à Chanteloube (Haute-Vienne, en France), aux Collettes (Allier et à Brassac (Tarn). Ce minerai est trop peu abondant pour être exploité. A Larmont (Haute-Vienne), on a trouvé des amas assez puissants de lépidolithe dans un filon de pegmatite. Les gisements américains de Pala, San Diego County (Californie), ont produit en 1901 jusqu'à 750000 kilogrammes de lépidolithe.

On peut rapprocher du lépidolithe la *cryophyllite*, également riche en lithine et présentant les mêmes caractères. Ce minéral vient du Cap Ann (Nouvelle-Écosse).

La *snarumite*, trouvée à Snarum (Norvège), est analogue aux deux précédents.

Le *triphane* a été représenté par la formule $3RO,4Al^2O^3,15SiO^2$ dans laquelle R est un alcalin mêlé d'un alcalino-terreux. L'alcalin est le sodium et le lithium, l'alcalino-terreux est surtout le calcium.

Sa forme cristalline et ses propriétés optiques le font ressembler au pyroxène.

On le trouve à Chesterfield, à Sterling, à Norwich, dans le Massachusetts et le Connecticut; à Utö, en Suède; près de Lisens, au Tyrol; à Killiney près de Dublin.

La *triphylline*, qui est un phosphate de manganèse, de fer et de lithine $R.LiPO^4$ avec $R=Fe,Mn$, cristallise en prismes orthorhombiques, solubles dans l'acide chlorhydrique et fusibles en colorant la flamme en rouge bordé de bleu.

On la trouve à Rabenstein, près de Zwiesel en Bavière, à Tammela et à Keityö, en Finlande, près de Limoges, en France, et aux États-Unis, à Norwich dans le Massachusets.

L'*amblygonite* est un fluophosphate d'alumine, de lithine et de soude dont la formule brute peut être écrite : $Al^6NaLi^5F^4P^6O^{25}$.

Elle se trouve dans le granit avec la topaze ou avec le lépidolithe. Un gisement de ce minéral renfermant 8 p. 100 de lithium a été découvert à Montebras dans la Creuse.

Elle cristallise en prismes clinorhombiques facilement fusibles au chalumeau et difficilement solubles dans l'acide chlorhydrique.

De tous ces minéraux c'est le lépidolithe dont on a retiré le lithium. L'amblygonite n'a été exploitée que depuis quelques années à Montebras (Creuse).

Historique. — Le lithium fut découvert en 1807, par un élève de *Berzélius*, *Arfwedson* qui faisait dans son laboratoire l'analyse d'un silicate provenant de la mine de fer d'Utö. L'oxyde alcalin nouveau qu'il avait extrait du règne minéral, alors que la soude et la potasse avaient d'abord été retirées du règne végétal, fut nommé *lithion* par Berzélius pour rappeler cette origine (1).

*Arfwedson* et *Gmelin* ne purent extraire le métal de son oxyde par la pile insuffisamment puissante qu'ils avaient à leur disposition. *Kralovanszki* ne réussit pas davantage à réduire la lithine par le charbon, le fer ou le potassium.

*Brandes* vit, plusieurs années après, que le courant d'une forte pile peut décomposer l'oxyde de lithium, et Davy obtint aussi une petite quantité de métal par le même procédé.

Mais les propriétés du métal ne furent connues que lorsque Bunsen et Matthiessen l'eurent, en 1855, préparé par l'électrolyse de son chlorure fondu (2).

Enfin Troost perfectionna la méthode de Bunsen et Matthiessen et fit une étude complète de ce métal (3).

**Préparation du lithium.** — Dans les premières expériences de Bunsen et Matthiessen, le chlorure de lithium (4) était fondu dans un petit creuset de porcelaine à l'aide d'une lampe de Berzélius et décomposé par un courant de 5 à 6 éléments zinc-charbon.

L'anode était une baguette en charbon de cornue, la cathode un fil de fer de la grosseur d'une aiguille à tricoter.

Il fallait moins de trois minutes pour avoir sur la cathode un dépôt de lithium fondu de la grosseur d'un pois.

Troost perfectionna d'une manière importante cette préparation en évitant la perte du chlorure projeté par les bulles du chlore qui se dégage à l'anode. Ce savant se servit d'un creuset de fonte de 12 centimètres de haut sur 52 millimètres de diamètre à l'ouverture, fermé par un disque de fer percé de deux ouvertures. L'une de ces ouvertures avait 5 millimètres et laissait passer la cathode; l'autre avait 31 millimètres et donnait passage à un cylindre de tôle de 29 millimètres à l'intérieur, plongeant jusqu'à la moitié de la hauteur du creuset. Ce cylindre était lui-même doublé intérieurement d'un tube de porcelaine dans lequel plongeait l'anode.

Ainsi, le chlorure projeté se dépose sur les parois du tube de porcelaine et retombe dans le creuset. Le lithium s'accumule autour de la cathode et

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), X, 82, 1807.
(2) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XCIV, 107, 1855.
(3) *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), LI, 112, 1856.
(4) Ce chlorure était préparé par l'action du chlorure de baryum sur le sulfate de lithium produit dans le traitement du lépidolithe.

l'expérience peut durer plusieurs heures. On ajoute de temps en temps du chlorure de lithium par le tube de porcelaine.

Borchers (1) fait quelques critiques à cet appareil tout en reconnaissant qu'il donne en peu de temps du lithium et peut servir à préparer d'autres métaux séparés par l'électrolyse de leurs chlorures fondus. Selon lui, le principal inconvénient tient à ce que le lithium produit, étant très léger, vient nager à la surface du bain, arrive au contact de la paroi du creuset de fonte et de celle du tube de tôle de telle sorte que ce dernier fonctionne comme cathode, étant relié par le bain métallique conducteur avec la cathode primitive. Il en résulte qu'il se fait une électrolyse du chlorure de magnésium à travers la porcelaine qui, étant réduite par le lithium déposé sur le tube de tôle (puisque le lithium réduit la silice et l'alumine), est transformée rapidement en une matière poreuse et ne sépare plus assez le lithium déposé du chlore qui se dégage. Il y a recombinaison des ions dissociés et par suite l'opération devient défectueuse.

Hiller (2) a imaginé un petit appareil formé d'un creuset en porcelaine dans lequel on chauffe le chlorure fondu ; l'anode est un charbon qui plonge directement dans le bain. La cathode est un fil de fer qui passe par le tube d'une pipe et qui débouche dans le bain en sortant dans le fourneau de la pipe qui y est plongé. Ainsi le métal se dépose sur le fil de fer dans le fourneau de la pipe.

Afin d'éviter la réduction de la substance de la pipe par le lithium fondu, on recouvre d'abord la surface interne de celle-ci d'une couche de graphite malaxé avec du chlorure de lithium fondu.

Pour empêcher l'air resté dans la pipe de brûler le métal, on chasse cet air par un courant d'hydrogène, ou bien on place de la paraffine dans le fourneau de la pipe avant de la plonger dans le bain fondu. La paraffine est volatilisée et balaie l'air contenu dans le tuyau de la pipe en prenant ce chemin pour l'échappement de sa vapeur.

Un courant produit par 3 à 4 éléments Bunsen suffit pour cette opération qui n'est pas devenue industrielle, quoique *a priori* il semble qu'elle pouvait être reproduite en grand.

La *cellule polaire* de *Grabau* (3) est bien due à la même idée que celle qui a servi de guide à Hiller ; seulement, la pipe est transformée en une cloche de plus grande dimension et elle est employée à l'extraction des métaux légers en général, opération qui est toujours plus difficile pour ces autres métaux que pour le lithium (Borchers).

Guntz a étudié les points de fusion des mélanges de chlorures de potassium et de lithium. La température qui convient le mieux pour l'électrolyse est celle de 450°. Elle est fournie par le mélange à poids égaux des deux chlorures et elle s'abaisse à mesure que le chlorure de lithium est décomposé. Si l'on prenait les proportions correspondant à deux molécules de chlorure de potassium pour une molécule de chlorure de lithium, on aurait l'avantage de commencer avec une masse fusible à 350°, mais dont le point de fusion s'élèverait progressivement.

(1) *Traité d'électrométallurgie*, p. 38.
(2) *Lehrbuch der Chemie*, Leipzig, 1863.
(3) GRABAU, Brevet allemand, 41494, 1887.

Le lithium refroidi est facilement détaché et est séparé du sel adhérent dans un bain de paraffine, d'où on le retire par une cuiller perforée. On le lave au benzène et on le conserve sous une couche de gazoline de 0,56 de densité.

Pour l'extraction en grand du lithium on pourrait prendre les appareils ordinaires servant aux métaux alcalins, et on emploierait 1000 ampères par mètre carré de cathode et 5 volts environ.

**Propriétés du lithium.** — Le lithium est solide à la température ordinaire. Il fond à 180°. Il distille vers 1000°, d'après Troost.

C'est le métal le plus léger ; sa densité égale 0,59.

Il donne au rouge avec l'hydrogène un hydrure LiH (Guntz). Avec l'azote il se combine pour former un azoture $Li^3Az$ (Ouvrard). Il se combine avec l'ammoniaque et fournit un produit solide mordoré $AzH^3Li$ découvert par M. Moissan, ainsi que la combinaison du lithium et du carbone $Li^2C^2$.

**Applications.** — Le prix encore assez élevé du lithium est peut-être la cause qui l'a empêché d'avoir des applications industrielles. Cependant, on a proposé d'utiliser le lithium dans l'aérostation pour dégager l'hydrogène, car 1 kilogramme de métal fournit $1^{mc},6$ d'hydrogène. On emploie en médecine le *carbonate*, le *citrate* et l'*iodure* de lithine, qui ont tous les trois les mêmes effets diurétiques et dissolvants pour les urates. On emploie le carbonate, poudre peu soluble dans l'eau (1,2 p. 100), à la dose de 1 à 3 grammes par jour.

**Extraction de la lithine.** — La lithine se prépare en partant du lépidolithe ou de l'amblygonite.

Avec le lépidolithe, on mèle le minerai en poudre avec les deux tiers de son poids de chaux vive et on fond le tout en une masse qui a l'aspect vitreux par refroidissement.

Ce verre pulvérisé est traité par l'acide sulfurique, concentré, évaporé à siccité et repris par l'eau qui dissout les sulfates de lithine, d'alumine et un peu celui de chaux.

On fait digérer la solution avec du carbonate de chaux qui précipite l'alumine et on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque.

Le sulfate de lithine de la solution, traité par l'acétate de baryte, fournit l'acétate de lithine en solution. On filtre, on évapore, on calcine, on a le carbonate de lithine.

Si on veut avoir l'oxyde, on le décompose par la chaux.

C'est l'ancienne préparation (1).

Troost (2) a remarqué que le lépidolithe, chauffé avec le carbonate ou le sulfate de baryte dans un fourneau à vent, donne une masse qui par refroidissement donne au fond du creuset une masse vitreuse et à la partie supérieure un mélange des sulfates alcalins et de sulfate de baryte. L'eau en sépare facilement le sulfate de baryte et on est ramené à retirer la lithine des

(1) Berzélius, *Traité de chimie*, 2e édition française, II, 9.
(2) Troost, *C. R. Acad. des sc.*, XLIII, 921.

autres alcalis, ce qui est facile, étant donnée l'insolubilité du carbonate de lithine dans l'eau pure ou même la solubilité de son chlorure dans l'alcool.

Si l'on se propose d'extraire la lithine de l'*amblygonite*, on pulvérise et on mêle le minéral avec du plâtre et on chauffe durant cinq heures dans un fourneau à réverbère. On reprend la masse refroidie par l'eau distillée qui dissout les sulfates solubles de lithium et de sodium qu'on peut séparer soit en les transformant en carbonates, soit en les transformant en chlorures et en reprenant par l'eau dans le premier cas et par l'alcool dans le second.

## SODIUM Na = 23,05

La préparation du sodium par le procédé Castner au moyen du carbure de fer et le procédé Netto seront décrits à propos de l'aluminium.

Nous ne traiterons dans ce chapitre, pour la métallurgie du sodium, que des procédés électro-chimiques.

Le sodium se trouvant le plus abondamment dans la nature sous la forme de chlorure, nous ne parlerons pas ici des autres produits naturels qui en renferment.

Le sodium a été isolé par Davy (1807), puis par Gay-Lussac, Thénard, Brünner et Sainte-Claire-Deville. Le sodium fond à 97°,6 et bout à 730° environ.

**Préparation électrolytique du sodium.** — L'électrode en mercure qui est employée dans l'électrolyse du chlorure de sodium lorsque l'on veut préparer le chlore et la soude, n'est pas avantageuse lorsque l'on veut préparer le sodium. Il faut en effet beaucoup de mercure, car l'amalgame ne doit pas être à plus de 3 p. 100 pour rester liquide ; comme on doit ensuite distiller tout le mercure de l'amalgane pour obtenir le sodium, on est conduit à des frais de combustible considérables. L'inconvénient résultant de ce que les vapeurs de mercure entraînent un peu de sodium, ne serait pas très grand si le mercure distillé repassait dans la fabrication.

La cathode de plomb, qui présente le défaut que nous avons signalé plus haut, peut être quelquefois employée avec succès si l'on agite sans cesse le plomb fondu et surtout si l'on établit une circulation de ce métal pendant l'électrolyse.

Vautin a signalé le fait curieux que si l'on fond l'alliage de plomb et de sodium ainsi obtenu avec de la soude caustique, on obtient un dégagement d'hydrogène et un oxyde $Na^2O$, qui, chauffé avec l'air, donne du peroxyde $Na^2O^2$ qui peut remplacer l'eau oxygénée dans presque tous les cas.

Cet alliage, d'après Gœrlich et Wichmann (1), donne facilement le cyanure double de sodium et de potassium si on le chauffe en évitant tout excès inutile de la chaleur avec le ferrocyanure de potassium. Le plomb et le fer sont mis en liberté. Il est nécessaire que l'alliage plomb-sodium soit à 10 ou 11 p. 100 de sodium.

Le cyanure double produit peut presque toujours remplacer le cyanure de

(1) Brevet allemand n° 51898, 8 octobre 1889, et Brevet additionnel du 19 septembre 1890.

potassium. Sauf ces cas particuliers d'applications accessoires, on n'emploie guère les cathodes de mercure ou de plomb, à moins que l'on veuille obtenir des alliages.

Nous citerons, comme les meilleurs procédés pour l'obtention du sodium par électrolyse, ceux de Grabau et de Borchers, de Castner et de Rathenau.

*Procédé de Grabau.* — *Grabau* emploie un mélange correspondant à trois molécules de chlorure de sodium, trois de chlorure de potassium et une molécule de chlorure de strontium, mixture dont le point de fusion est peu élevé.

On peut avoir ainsi du sodium fondu exempt de strontium et contenant 3 p. 100 seulement de potassium, et on évite la formation des sous-chlorures dont nous avons signalé la fâcheuse influence.

On alimente avec un mélange de chlorures de sodium et de potassium en quantités égales à celles décomposées par le courant dans le bain.

Le creuset est en terre et on le chauffe au commencement de l'opération ; ensuite, le passage du courant maintient en fusion la partie du bain comprise entre les électrodes. La partie du bain qui se trouve en contact avec le fond et les parois du creuset d'une part, et d'autre part avec le diaphragme, reste solide, ce qui protège ce creuset et ce diaphragme de la corrosion produite par les chlorures en fusion.

La cathode occupe le centre et se compose d'une lame de fer emmanchée sur les bords d'un tube de fer vertical possédant une tubulure horizontale pour l'écoulement du sodium fondu produit. Le tube vertical est traversé par une tige mobile de haut en bas qui sert à déboucher le tube.

Le diaphragme forme une cellule polaire autour de la cathode, mais afin que le bain salin ne fonde pas au contact de ce diaphragme, Grabau l'a constitué par une espèce d'anneau à double paroi en porcelaine, par conséquent creux à l'intérieur et tel que l'air ou l'eau passant dans cet espace annulaire refroidisse à tout instant le diaphragme.

Le métal se réunit dans la partie supérieure de la cellule polaire qui sert de diaphragme et s'écoule comme il a été dit à l'extérieur par le tube horizontal, mis en communication avec une cloche pleine d'un gaz inerte et plongeant dans une cuve contenant du pétrole.

Les anodes sont en charbon et placées circulairement autour de la cellule polaire qui comprend la cathode.

*Procédé de Borchers.* — Borchers, à qui j'emprunte beaucoup de documents sur les questions d'électro-métallurgie, a discuté les conditions que doit remplir un appareil destiné à la production du sodium par l'électrolyse de son chlorure fondu ; ce sont les suivantes :

1° Le métal doit être mis en liberté à une cathode de métal ;

2° Le compartiment négatif doit permettre de recueillir le sodium sans qu'il soit en contact avec des substances capables de l'oxyder.

3° L'anode doit être constituée par du charbon ;

4° Le compartiment positif doit permettre d'éliminer l'halogène et doit être inattaquable par l'halogène et les sels haloïdes ;

5° Il ne doit pas y avoir de métal interposé entre l'anode et la cathode ;

6° Tous les matériaux de l'appareil doivent résister à une température élevée.

L'appareil de Borchers (1) se compose de deux parties reliées par leur partie inférieure et formant entre elles vases communicants. La plus petite en volume est la cellule négative ; elle est construite en fer. Le métal s'y accumule et en sort par une tubulure horizontale placée à la partie supérieure de cette cellule. La plus grande cellule, ou le vase communicant le plus volumineux, est la cellule positive qui laisse passer à la fois par les ouvertures de son couvercle des charbons servant d'anode, une tubulure pour le dégagement du chlore et une sorte de panier percé à sa partie inférieure par lequel on introduit le chlorure à électrolyser afin d'éviter sa chute brusque lorsqu'il est froid dans un récipient porté à une température élevée.

La cellule positive est en porcelaine et est jointe à la cellule négative par un anneau métallique creux dans lequel on peut faire circuler de l'eau. Il en résulte que, à la jointure, une certaine épaisseur du chlorure fondu se solidifie en rendant le joint étanche. L'anneau n'a le contact avec les deux parties à joindre qu'à travers de l'amiante qui évite les ruptures.

La hauteur commune des deux cellules a environ $0^m,40$. Un appareil de cette dimension peut donner 200 kilogrammes de sodium en 24 heures. Il faut 5000 ampères à la cathode par mètre carré. Cette cathode n'est ici autre que la paroi tubulaire de la cellule négative métallique.

M. Castner (2) électrolyse les hydrates alcalins (ou bien des chlorures) et produit ainsi de l'hydrogène qui peut être recueilli, et devenir rémunérateur dans certaines circonstances.

Le vase de fusion est en fer. La cathode est introduite par le fond, de bas en haut, et l'on maintient dans ce fond une couche d'alcali solidifié qui forme une fermeture hermétique.

L'anode est formée de pièces en fer fixées au couvercle et dirigées donc de haut en bas et entourant la cathode. Le diaphragme est une sorte de toile métallique en forme de manchon et placée de manière à séparer la cathode des anodes.

Le métal se réunit à l'intérieur de ce manchon qui dans sa partie supérieure devient un vase cylindrique et surnage le bain d'alcali fondu.

Dans ce vase cylindrique on pêchera le métal avec une cuiller percée de trous qui laisse échapper l'alcali fondu.

L'hydrogène se dégage dans le vase où se réunit le métal et sort par une issue ménagée dans le couvercle.

Le long des anodes, l'oxygène entraînant de l'eau forme des bulles qui sortent par une tubulure placée à la partie supérieure de l'appareil. On fabrique de grandes quantités de sodium par l'appareil de Castner depuis plusieurs années (au moins depuis 1895).

Rathenau, en 1898, a proposé une disposition très différente dans la construction de l'appareil du procédé précédent ; mais il s'agit toujours de l'électrolyse de l'alcali fondu. Dans ce procédé les électrodes plongent toutes de haut en bas dans le bain, mais les cathodes entourent l'anode unique qui est en fer ou en charbon. La cathode est en fer et en forme de cuiller ou de sabot qui se prête bien à recueillir le sodium. Une grande distance est laissée entre l'anode et les cathodes.

(1) Borchers, *Alkalimetalle*, in *Zeit. f. angew. Chem.*, 1893.
(2) Brevet allemand n° 58121 et brevet anglais n° 13356 de 1890.

**Alliages du sodium.** — C'est Davy qui a le premier employé le mercure pour cathode, et depuis ce savant un nombre assez grand de chimistes ont cherché à faire la même chose dans de meilleures conditions.

C'est *Askins* et *Applegarth* (1) qui ont construit les premiers un appareil industriel de ce genre, bientôt suivis de *Sinding-Larsen* (2), de *Hermite et Dubosc* (3) et de *Castner* (4) et *Kellner* (5) ; mais il ne semble pas que la cathode de mercure soit jamais très employée (sauf en ce qui concerne la fabrication de la soude caustique).

Les électrodes de plomb, d'étain, de zinc, de cadmium et d'antimoine fondus ont donné des alliages avec le sodium. Les premiers succès dans cette voie datent des travaux de Rogers (6) en 1889, et, d'après Borchers, les brevets de *Vautin* (7) rappelant plus ou moins ceux déjà anciens de *Napier* (8) n'ont pas résolu la question au point de vue pratique.

Je décrirai seulement l'appareil de Borchers et celui de Hurter et Muspratt :

L'appareil perfectionné de Borchers (9) consiste en un vase de fusion en fer formé d'un cône renversé surmonté d'un court cylindre de même métal. La partie conique du récipient est sillonnée de rainures circulaires horizontales. Le plomb est amené constamment d'un vase voisin où il est fondu dans l'appareil à électrolyse à l'endroit où le cylindre est ajusté avec le cône. Ce plomb tombe de rainure en rainure jusqu'au fond du cône où il s'écoule par un conduit latéral après avoir pris tout le sodium produit par la décomposition du chlorure fondu qui emplit l'appareil (cône et cylindre).

Le plomb forme la cathode, l'anode étant formée par un gros cylindre de charbon qui passe par le couvercle qui ferme la partie cylindrique du vase à électrolyse.

Il faut 5000 ampères par mètre carré de cathode et 6 à 8 volts.

L'appareil de Borchers avec le four qui le chauffe a une longueur inférieure à 2 mètres et produit environ 150 kilogrammes de sodium avec une consommation de sel fondu de 450 kilogrammes. L'alliage est formé de 90 parties de plomb et de 10 parties de métal alcalin. Cet appareil, d'après l'opinion même de son auteur, n'a pas encore donné les bons résultats qu'on pouvait en attendre.

*Hurter et Muspratt* ont modifié dans sa construction l'appareil précédent, mais le principe n'est pas différent, seulement l'électrolyte est formé d'hydrate de sodium.

Les applications des composés de la soude ont été traitées en même temps que les sels de soude dans un chapitre spécial.

(1) Brevet allemand n° 64409, 1891.
(2) Brevet norvégien n° 2925, 1892.
(3) Brevet allemand n° 67351.
(4) Brevet anglais n° 16046, 1892.
(5) Brevet allemand n° 70007.
(6) *Proceedings of the Wisconsin natural History Society*, 1889 et *Journ. of the Frank. Instit.*, CXXVIII, 486, 1889.
(7) Brevets anglais n° 13568 et n° 20404 de 1893.
(8) Brevets anglais n° 10362 de 1844 et n° 684 de 1845.
(9) *Traité d'électro-métallurgie*, p. 81, 1896.

## POTASSIUM K=39,15

**État naturel.** — Le potassium existe à l'état de chlorure dans les eaux de la mer et dans la terre, soit seul (sylvine), soit le plus souvent en combinaison avec le chlorure de magnésium (carnallite). A l'état d'azotate on trouve le potassium à la surface des terres dans certains pays chauds tels que l'Inde et l'Égypte.

Beaucoup de silicates tels que les feldspaths contiennent du potassium.

On trouve dans les cendres des végétaux de grandes quantités de carbonate de potasse.

Nous avons parlé de l'extraction de la potasse des sels naturels de potassium dans un chapitre spécial.

**Préparation.** — Davy a montré, en 1807, que la potasse n'est pas un corps simple mais un oxyde métallique, en électrolysant un morceau de potasse caustique. Curandeau, en 1808, a découvert que le charbon réduit à très haute température le carbonate de potasse en oxyde de carbone et en potassium. A la même époque Gay-Lussac et Thénard ont pour la première fois préparé le potassium par la réduction de la potasse mise en contact avec du fer chauffé au rouge blanc. Sainte-Claire-Deville a expliqué cette action en montrant la part qui revient aux phénomènes de dissociation dans cette opération. Brünner, en 1825, reprit la réaction de Curandeau et construisit un appareil qui avait le défaut de permettre aux vapeurs de potassium d'avoir le contact avec l'oxyde de carbone à la seule température à laquelle ces vapeurs donnent avec ce gaz une combinaison, c'est-à-dire au rouge sombre. Il en résultait certains composés parmi lesquels les acétylures de potassium n'étaient pas les moins dangereux.

Donny et Mareska imaginèrent alors leur condensateur à forme de boite plate qui est décrit dans tous les livres de chimie générale et qui, refroidissant très vite les vapeurs sortant de la cornue, évitait la production des produits provenant de l'action du potassium en vapeur sur l'oxyde de carbone. Sainte-Claire-Deville a montré qu'il faut encore observer une condition, c'est que le mélange contienne du carbonate de chaux, parce que le carbonate de potasse pur fond trop facilement et se sépare du charbon en poudre qui est destiné à le réduire et qui pour cela doit rester en contact avec lui.

Ensuite, est arrivée la période de l'électro-chimie et l'on peut dire que le potassium pris à l'état de chlorure mélangé avec les sels haloïdes des métaux alcalino-terreux se prépare dans les mêmes conditions que le sodium.

Les procédés spéciaux de Matthiessen et de Linemann ne semblent pas susceptibles de devenir industriels.

Jusqu'ici le potassium métallique n'a pas d'application spéciale. Il n'en est pas de même de ses sels.

**Propriétés.** — Le potassium décompose l'eau à froid dans l'air sec. Il forme un alliage avec le sodium $KNa^5$, une combinaison solide avec l'ammoniaque liquéfié, $AzH^3K$, un produit défini avec l'oxyde de carbone K.CO, un phosphure

de potassium $P^2K$ avec le gaz $PH^3$ (Joannis) et un acétylure avec l'acétylène, un amalgame $Hg^2K$ avec le mercure, et un hydrure KH dont les propriétés sont si intéressantes (Moissan). Il fond à 62°,5; il bout à 667° tandis que le sodium a, d'après *Perman*, un point d'ébullition supérieur de 75°.

## RUBIDIUM Rb = 85,4

**État naturel.** — Le rubidium a été extrait d'abord du lépidolithe de Saxe. Celui de Rosena, qui est un mica fluoré à base de potasse, contient environ 0,24 p. 100 d'oxyde de rubidium seulement et des traces de cœsium. Le lépidolithe de Prague (Bohême) renferme à peu près autant de rubidium et de cœsium, tandis que la triphylline contient, comme le lépidolithe de Saxe, notablement plus de rubidium que de cœsium. On trouve encore du rubidium dans l'orthoclase de Carlsbad ; dans le lépidolithe d'Amérique (celui d'Hébron, dans l'État du Maine, a la même teneur en rubidium que celui de Rosena) ; dans le mélaphyre, dans la pétalite d'Utö et dans le mica de Zinnwald ; dans le basalte ; dans la carnallite de Stassfurt, dans l'alun de Vulcano; dans les cendres de quelques arbres, surtout du chêne; dans les cendres des betteraves qui, selon Grandeau, peuvent donner $1^{gr},87$ de chlorure RbCl par kilogramme de salin. Ce rendement, d'après Lefèvre, varierait de $1^{gr},3$ à $2^{gr},1$ dans les diverses betteraves.

On a encore trouvé le rubidium dans les feuilles du tabac, le tartre des vins, le thé, le coca, le café, les eaux mères du raffinage du salpêtre.

Il est tout à fait remarquable de voir certaines plantes ne pas assimiler le rubidium de terrains relativement riches en cet élément et, au contraire, d'autres plantes le fixer, quoique sa rareté dans le terrain où elles poussent soit telle que l'analyse spectrale ne l'ait pas signalé dans les essais faits pour connaître la composition du terrain.

Les eaux minérales contenant du rubidium sont celles de Durkheim (près d'Heidelberg), celles de Kissingen, de Theodorshall près Kreuznach, de Manheim, de Ungemach à Bade ($0^{gr},0013$ RbCl par litre), celles de Kochbrunnen à Wiesbaden, de Soden près Francfort (Bunsen), de Hall (Autriche), d'Ebensee, d'Aussée, de Vichy (source Grande Grille), du Mont-Dore, de Bourbonne-les-Bains dans la Haute-Marne, qui semble plus riche que les précédentes ($0^{gr},019$ RbCl par litre d'après Grandeau). W.-N. Hartley et H. Ramage ont décelé la présence du rubidium dans des minerais de fer et dans les météorites.

La production annuelle du rubidium est limitée par les demandes peu fréquentes qui sont faites aux fabricants de produits chimiques par la consommation des laboratoires. Elle est donc faible et variable. Mais, si le rubidium trouvait des applications, les sources naturelles énumérées plus haut permettraient d'en extraire plusieurs tonnes par an.

Le prix de l'alun de rubidium et de potassium est d'environ 12 francs le kilogramme.

Historique. — La découverte du rubiduim a suivi de près celle du cœsium, donnant ainsi une nouvelle preuve de la valeur de la méthode spectroscopique de Kirchhoff et Bunsen. C'est le 28 février 1861 que l'Académie de Berlin

recevait la nouvelle de la découverte d'un nouveau métal alcalin, extrait du lépidolithe de Saxe, le rubidium.

Le lépidolithe était traité de manière à fournir une solution ne pouvant donner avec l'acide chloroplatinique que des chloroplatinates alcalins. Le précipité de chloroplatinate obtenu était formé surtout de sel de potassium, métal dont la présence était facile à reconnaître au spectroscope.

Mais en lavant une vingtaine de fois à l'eau bouillante ce chloroplatinate on finissait par apercevoir dans la partie insoluble examinée au spectroscope deux nouvelles raies violettes entre Sr ($\delta$) et K ($\beta$), puis en continuant les lavages on obtenait un résidu fournissant des raies dans le rouge, le jaune et le vert. Deux raies rouges surtout au delà de K ($\alpha$) à l'extrémité du spectre paraissaient caractéristiques, mais toutes ces raies nouvelles étaient dues à un métal nouveau qui fut appelé *rubidium*, de *rubidus*, mot qui servait chez les anciens à désigner le rouge le plus foncé (on trouve dans Aulu-Gelle : ***Rubidus autem est rufus atrior et nigrore multo inustus***).

Il est à remarquer que le traitement que nous venons d'indiquer pouvait réussir à Bunsen parce que, dans le lépidolithe de Rosena dont il se servait, le rubidium n'est pas accompagné du cœsium. S'il avait pris celui de Prague, ce qu'il fit depuis, il eût fallu séparer les deux métaux alcalins.

Il y réussit en se fondant sur la propriété du carbonate de cœsium d'être soluble dans l'alcool, et nous parlerons à propos du cœsium des divers moyens de séparer le cœsium du rubidium.

Lorsque Bunsen obtint, pour la première fois, le chloroplatinate de rubidium, il dut avoir recours à une méthode capable de lui faire savoir le moment où il arrivait à avoir un chloroplatinate ne renfermant plus que le métal nouveau. Cette méthode consistait à réduire le sel à chaud par l'hydrogène, à reprendre par l'eau, à faire cristalliser le chlorure alcalin, à l'examiner au spectroscope, à y doser le chlore. De cette manière on obtenait un certain nombre pour le chlore.

On dissolvait de nouveau le chlorure, on le reprécipitait par l'acide chloroplatinique, on recueillait et lavait le sel à l'eau chaude, on le séchait, le réduisait par l'hydrogène à chaud, le reprenait par l'eau, filtrait et évaporait.

Le nouvel échantillon de chlorure de rubidium était analysé, et ainsi de suite, jusqu'à ce que deux dosages de chlore exécutés sur deux échantillons de chlorure alcalin consécutifs donnassent le même nombre pour le chlore.

Bunsen s'est aussi fondé sur la propriété du carbonate de rubidium d'être presque insoluble dans l'alcool pour purifier les composés de ce métal après les avoir transformés en carbonate. Grandeau fait cette opération en transformant le mélange des chlorures alcalins en nitrates et en chauffant les nitrates avec de l'acide oxalique.

Les principaux procédés indiqués pour attaquer le lépidolithe sont ceux de Berzélius, de Regnault et de Lunglmayr qui chauffaient le minéral avec de la chaux; ceux de Troost, qui traite le lépidolithe par un mélange de carbonate et de sulfate de baryte, et enfin de Lecoq de Boisbaudran, qui attaque par l'acide fluorhydrique (ou par un mélange d'acide sulfurique et de fluorine). Le procédé de Lecoq de Boisbaudran donne une masse qui, reprise par l'eau, fournit une solution qui après précipitation par le carbonate de soude ne contient plus que

les alcalis. Dans la méthode de Troost la lixiviation de la masse saline qui surmonte le culot vitreux du fond du creuset donne une solution renfermant les sulfates alcalins.

Stolba, Scharples, Redtenbacher, Allen, Bunsen, Setterberg ont donné des indications pour la séparation du rubidium et des alcalins que nous rappellerons à propos du cœsium. Mais il convient de rappeler que Peterson a conseillé de traiter le lépidolithe d'abord fondu et réduit en poudre par de l'acide sulfurique chaud et concentré. La masse est ensuite étendue d'eau et filtrée chaude. On concentre la solution jusqu'à ce qu'elle marque 40° Baumé et on laisse le dépôt se former; il est constitué par un mélange d'aluns de rubidium et de cœsium que l'on sépare en se fondant sur leurs différences de solubilité déterminées par Redtenbacher.

Parmentier a fait voir que l'acide silicomolybdique ou son sel d'ammoniaque donnent des précipités dans les solutions des sels solubles de rubidium et de cœsium et que le silicomolybdate de rubidium peut être séparé du sel correspondant de cœsium par des lavages suffisamment prolongés.

**Préparation du rubidium métallique.** — La préparation du rubidium se fait facilement par la méthode récente d'Erdmann et Köthner qui consiste à réduire l'hydrate de rubidium par de la limaille de magnésium dans un tube de fer chauffé au rouge. Les vapeurs vont se condenser sous la forme demi-fluide rappelant un peu le mercure quoique moins blanc et moins brillant. On recueille les vapeurs du rubidium sous une couche d'un hydrocarbure liquide quelconque. On ne peut guère penser à réduire le carbonate de rubidium par le charbon lorsque l'on se propose d'opérer en grand comme l'a fait cependant Bunsen en 1863 (méthode de Brunner). On serait conduit à des explosions dangereuses. Mais Graëfe, Eckart et Winckler ont montré qu'il était possible de réduire le carbonate par le magnésium.

Beketoff a réduit l'hydrate de rubidium par l'aluminium et a obtenu un dégagement de gaz hydrogène, des vapeurs de rubidium que l'on pouvait condenser, et un résidu fixe d'aluminate de rubidium.

Au point de vue rétrospectif, nous devons citer les premières tentatives de Kirchhoff et Bunsen pour obtenir le rubidium par électrolyse de son chlorure fondu seul ou en présence de chlorure de calcium et en entourant l'électrode négative formée d'une tige de fer d'une cloche remplie d'hydrogène.

Ces essais n'avaient pas donné des résultats heureux.

En employant le mercure comme cathode et une solution concentrée et neutre de chlorure de rubidium, on obtient facilement l'amalgame. La première préparation qui donna à Bunsen le rubidium sous sa forme métallique et en quantité telle qu'il pût étudier ses propriétés, consistait à chauffer un mélange intime de bitartrate de rubidium 89,55 p. 100 avec du tartrate neutre de chaux (non déshydraté) 8,46 p. 100 et du noir de fumée 1,99 p. 100.

Le mélange était introduit dans un canon de fusil recourbé. Un réfrigérant métallique parcouru par un courant d'eau était introduit dans l'orifice libre du canon de fusil afin de refroidir brusquement les vapeurs du métal et d'éviter ainsi la formation de produits explosifs résultant de la combinaison du métal avec l'oxyde de carbone. Le rubidium était recueilli sous une couche de pétrole.

En opérant sur 75 grammes de bitartrate, Bunsen obtint 5 grammes de métal, soit un cinquième environ de rendement calculé. Setterberg a repris cette méthode et a opéré sur de plus grandes quantités (150 grammes de bitartrate de rubidium à la fois).

Il semble que le procédé de Erdmann et Köthner (1) décrit plus haut est celui que l'on doive préférer aux autres. Il est préférable de conserver le rubidium dans un tube plein d'hydrogène que dans un récipient contenant du pétrole.

**Propriétés physiques et mécaniques.** — Le rubidium fond à + 38°,5, mais il est mou à partir de — 10° et sa consistance rappelle celle de la cire (Bunsen). Son poids spécifique est de 1,516 ou mieux 1,5220 à 15°. L'accroissement du volume à la fusion est de $0^{cc},01657$ pour un gramme de métal (Eckardt).

Le spectre du rubidium est encore facile à reconnaître lorsque l'on ne dispose que d'une seule goutte de solution de chlorure ne renfermant que $0^{gr},0002$ de ce sel qui est le meilleur composé du rubidium pour les observations spectroscopiques. Les raies faciles à observer sont celles correspondant aux longueurs d'onde : 780 — 629,7 — 520,3 — 421,6 — 420,2. On peut reconnaître assez aisément celles dont les longueurs d'onde sont : 572,4 et 565,0; puis, enfin les suivantes difficiles à voir : 795,1 — 615,9 — 605,9 — 542,9 — 535,9 — 525,9 — 519,4 — 516,1 — 508,5 — 502,1 et un éclairage du fond de 605,9 à 427. (Lecoq de Boisbaudran, *Spectres lumineux*, 46.)

A. de Gramont a étudié le spectre du rubidium dans l'étincelle condensée et a découvert deux raies dans le violet. Hugh Ramage, en observant le spectre du rubidium et d'autres métaux dans la flamme du chalumeau oxhydrique a développé des considérations relatives aux rapports existant entre leurs spectres et leurs poids atomiques. Lehmann a étudié la partie ultra-rouge du spectre.

**Propriétés chimiques.** — Les propriétés chimiques du rubidium sont celles du cœsium et du potassium d'une manière générale. Les différences entre les solubilités des sels de ces trois métaux ont permis de les séparer et elles seront indiquées. Les combinaisons du rubidium avec les autres éléments n'ont pas d'intérêt industriel. Je citerai cependant ce fait, découvert récemment, qu'à la température ordinaire l'oxygène absolument sec est absorbé par le rubidium avec formation de l'oxyde $RbO^3$ (Erdmann et Köthner).

**Propriétés physiologiques.** — L'action physiologique des sels de rubidium a été étudiée par Grandeau qui avait recherché leur toxicité sur le chien et le lapin, par Rabuteau qui avait ingéré sans malaise $0^{gr},25$ d'iodate de rubidium et qui avait montré qu'une dose double peut être supportée par un chien, et par Lander Brunton et Cash qui avaient fait des expériences sur les grenouilles. Mais c'est aux travaux de Ch. Richet que sont dues nos connaissances précises sur cette question. Il a montré que les sels de rubidium, le chlorure principalement, agissent comme ceux de potassium en provoquant la mort par arrêt du cœur.

Par injection intraveineuse, Richet a établi que le poids de métal néces-

(1) Erdmann et Köthner, *An. ch. Pharm. Lieb.*, 294, 55, 1899.

saire pour tuer 1 kilogramme d'animal est d'environ 1 gramme pour le lapin, le cobaye, le pigeon et la tortue et que les poids correspondants pour le lithium et le potassium sont tels que pour les trois métaux alcalins considérés ces poids sont entre eux comme leurs poids atomiques respectifs. Il ne semble pas que ces propriétés physiologiques sont susceptibles d'applications.

**Caractères et analyse.** — La très faible solubilité du chloroplatinate de rubidium est un caractère qui permet de le différencier des autres alcalins, sauf du cœsium, mais la différence de solubilité des bitartrates de cœsium et de rubidium rend facile la séparation de ces deux métaux rares. Le silicomolybdate de cœsium étant absolument insoluble dans l'eau tandis que celui de rubidium l'est un peu, vient encore fournir un caractère empêchant de les confondre. En plus de ces propriétés, on peut dire que l'examen au spectroscope est le plus sûr moyen de reconnaître le rubidium, quand les réactifs généraux du potassium le pourraient faire confondre soit avec ce métal, soit avec le cœsium.

Lorsque le rubidium est séparé des autres alcalins et qu'on se propose de le doser, le mieux est de le précipiter à l'état de chloroplatinate qu'on lave rapidement et qu'on décompose ensuite à chaud par l'hydrogène. On peut alors reprendre par l'eau et peser le platine ou mieux doser le chlore dans cette eau. On peut encore évaporer cette solution en présence d'acide sulfurique et peser après calcination le poids du sulfate de rubidium. A.-C. Huysse a donné l'indication d'une réaction permettant de reconnaître au microscope de petites quantités de potassium, de rubidium, de cœsium en traitant leur solution évaporée et additionnée d'alcool par une solution hydro-alcoolique d'un réactif préparé en mélangeant le produit de l'action de l'acide chlorhydrique sur le nitrate basique de bismuth, le tout étant additionné de thiosulfate de soude. Le cœsium, le rubidium et le potassium donnent avec ce réactif des cristaux aciculaires monocliniques d'un vert jaune faciles à reconnaître. Philip-E. Browning a précisé les conditions de température auxquelles les bisulfates et les sulfates de cœsium et de rubidium se forment.

## CŒSIUM Cs = 133

**État naturel.** — Le cœsium, qui est le premier en date parmi les métaux découverts au moyen de l'analyse spectrale, n'a pas encore été beaucoup étudié. Cela paraît tenir à ce que l'on a dû le retirer des eaux minérales et de certains minéraux dont on l'extrait avec peine. L'eau de Dürkheim ne renferme que $0^{gr},00017$ de chlorure de cœsium par litre; il a fallu à Kirchhoff et à Bunsen 44 000 kilogrammes de cette eau pour y découvrir le métal nouveau. Les eaux de Bourbonne-les-Bains contiennent jusqu'à $0^{gr},032$ de chlorure de cœsium par litre mélangé à $0^{gr},019$ de chlorure de rubidium, d'après Grandeau; cela ne représente pas encore une matière première facile à traiter.

Les autres sources qui renferment du cœsium sont celles de Theodorshall, près Kreutznach, de Frankenhausen, d'Aussee, de Hall, de Nauheim (les eaux mères peuvent contenir 0,5 p. 100 de chlorure de cœsium par litre), de Ems, du Mont-Dore et de Vichy, de Monte-Catino en Toscane, de Wheal

Clifford en Cornouailles (un litre de cette eau ne renferme que $0^{gr},0017$ de chlorure de cœsium). L'eau de la mer et les varechs renferment de petites quantités de cœsium.

On trouve de très petites quantités de ce métal dans un très grand nombre de minéraux, et principalement dans les lépidolithes de Rozena, de Prague et surtout d'Amérique (Hébron, État du Maine). Ce dernier donne 0,3 p. 100 de son poids d'oxyde de cœsium et 0,24 p. 100 d'oxyde de rubidium.

La triphylline, le mica de Zinnwald, les mélaphyres, la pétalite de l'île d'Elbe, la carnallite de Stassfurt et l'alun de Vulcano, possèdent aussi le cœsium parmi leurs éléments. Mais le véritable minerai de cœsium est le *pollux* dont l'analyse avait été mal interprétée avant Pisani qui en fit connaître la véritable composition.

L'analyse du pollux de l'île d'Elbe faite par Pisani a donné les résultats suivants :

$$SiO^2 = 44,03\,;\ Al^2O^3 = 15,97\,;\ Fe^2O^3 = 0,68\,;\ CaO = 0,68\,;$$
$$Cs^2O = 34,07\,;\ Na^2O + Li^2O = 3,88\,;\ H^2O = 2,40.$$

L'analyse ferme à 101,71.

Mais le pollux de l'île d'Elbe est extrêmement rare. Un échantillon envoyé d'Amérique à Pisani a donné à Chabrié 13 p. 100 d'oxyde de cœsium seulement, mais on peut se procurer plusieurs kilogrammes du minéral américain tandis qu'il est presque impossible de trouver quelques centaines de grammes du silicate de l'île d'Elbe.

Nous traiterons de l'extraction du cœsium en parlant de l'historique de sa découverte.

Le prix auquel on peut se procurer le chlorure de cœsium dans l'industrie est d'environ 500 francs le kilogramme. Il est difficile de parler du prix courant d'un produit aussi peu demandé.

Historique. — La découverte du cœsium par Kirchhoff et Bunsen marque une date importante dans l'histoire des sciences. C'est en 1860, au mois d'avril, que ces illustres chimistes ont publié une méthode nouvelle d'analyse fondée sur l'examen du spectre des sels métalliques alcalins et alcalino-terreux. Dans ce premier mémoire ils posent en principe que « la nature de la combinaison dans laquelle le métal est engagé, la diversité des phénomènes chimiques qui prennent naissance dans chaque flamme et la différence énorme des températures produites par ces flammes n'exercent aucune action sur la position des raies du spectre correspondant à chaque métal », et ils concluent que les raies brillantes du spectre sont un réactif plus sûr et plus rapide que tout autre moyen analytique connu pour déceler de très petites quantités des corps. Ils ajoutent que cette nouvelle méthode de recherches pourra faire découvrir des métaux nouveaux et étendent leurs investigations à l'étude de la constitution chimique des astres et en particulier de celle du soleil.

Un mois après la publication de ce mémoire magistral, Bunsen adresse (mai 1860) à Du Bois-Reymond, alors président de l'Académie des sciences de Berlin, une note relative à la découverte d'un métal nouveau, le cœsium, extrait des eaux minérales de Kreutznach, des eaux mères des salines de Dürckheim et des eaux de la source de Ungemach, à Baden. Ce métal s'était

révélé par les deux raies bleues de son spectre qui coïncident presque avec la raie δ du strontium. Ces deux raies bleues n'appartenant à aucun des corps simples déjà connus trahissaient la présence d'un élément nouveau. Leur belle couleur fit donner à ce métal ainsi entrevu le nom de cœsium parce que le mot *cæsius* servait à désigner chez les anciens la partie supérieure du firmament.

Kirchhoff et Bunsen ont d'abord séparé le cœsium des autres métaux alcalins en les transformant en carbonates et en reprenant le mélange par l'alcool absolu qui ne dissout que le carbonate de cœsium, méthode qui n'est pas très bonne lorsque le carbonate de rubidium accompagne celui de cœsium, parce qu'il paraît se produire un carbonate double de cœsium et de rubidium un peu soluble dans l'alcool. C'est pourquoi on a pensé à séparer les alcalins sous la forme d'aluns, ou de chloroplatinates, ou de tartrates acides ou enfin de chlorostannates. On sait, en effet, que 100 parties d'eau dissolvent, à 0°, 3ᵍ,29 d'alun de potassium, 0ᵍ,71 d'alun de rubidium et 0ᵍ,19 d'alun de cœsium. A 80°, 100 parties d'eau retiennent en solution plus de 90 parties du sel de potassium, 21ᵍ,60 de celui de rubidium et seulement 5ᵍ,29 de l'alun de cœsium. Setterberg a remarqué que l'un de ces aluns est insoluble dans la solution saturée de l'un des aluns plus soluble que lui, et met cette propriété à contribution pour séparer ces sulfates doubles les uns des autres. J. Formanek attaque le lépidolithe par l'acide sulfurique et sépare aussi les alcalins en les transformant en aluns. Redtenbacher a fait voir qu'à 17°, le chloroplatinate de cœsium est deux fois moins soluble que celui de rubidium et environ quinze fois moins que celui de potassium. On a donc pu penser avec raison à employer la précipitation fractionnée pour isoler le sel de cœsium des deux autres.

Bunsen, qui a essayé successivement d'extraire le cœsium sous la forme de carbonate puis de chloroplatinate, avait fini par préférer la méthode d'Allen qui en faisait un tartrate acide. Le tartrate acide de rubidium est en effet soluble dans 8,5 fois son poids d'eau bouillante, tandis que le sel correspondant de cœsium se dissout seulement dans son poids d'eau à la température de l'ébullition.

D'une manière générale, Godefroy a pu dire que les sels simples du cœsium sont les plus solubles, tandis que ses sels doubles sont les moins solubles des métaux alcalins.

Bunsen a vu qu'il y avait avantage dans la séparation par les tartrates à mettre la quantité d'acide tartrique nécessaire pour transformer le carbonate de rubidium en tartrate acide et le carbonate de cœsium en tartrate neutre. Ainsi, la séparation est encore plus nette parce que le tartrate neutre est encore plus soluble que le sel acide.

La séparation du cœsium et du rubidium peut être effectuée par le chlorure stannique qui forme avec le chlorure de cœsium un sel double peu soluble, tandis qu'il ne précipite pas le chlorure de rubidium. On purifie le chlorostannate de cœsium par cristallisation. D'après Cossa, le trichlorure d'antimoine est très avantageux pour la séparation du cœsium.

Tous ces procédés sont délicats et il est préférable de retirer le cœsium du pollux qui ne contient pas de rubidium, afin d'éviter d'éliminer les sels de ce dernier, toujours facilement entraînés par les composés du cœsium.

Chabrié a montré que l'attaque du pollux par les carbonates alcalins n'est

pas facile ni complète et a conseillé de désagréger ce minerai par l'acide fluorhydrique bouillant en grand excès (50 parties d'acide pour 1 partie de pollux). La solution est traitée de manière à éliminer tout le fluor, puis de telle sorte qu'elle ne contienne plus que les bases alcalines en solution. On ajoute alors du carbonate d'ammoniaque et l'on évapore à sec. Le résidu mis à digérer avec de l'alcool bouillant lui cède le carbonate de cœsium pur. Wells purifie le cœsium en solution extrait à l'état de chlorure en le précipitant sous la forme du composé $2CsCl.PbCl^4$ ou de $CsCl^3I_9$ ou de $3CsCl.2SbCl^3$.

**Préparation.** — La préparation du cœsium métallique a d'abord donné lieu à des déboires. L'électrolyse du chlorure fondu avec cathode de fer entourée d'hydrogène n'a fourni qu'une matière bleue qui paraît être un sous-chlorure. L'électrolyse d'une solution de chlorure avec cathode de mercure ne pouvait que produire un amalgame qui d'ailleurs se formait, mais à la condition d'employer un courant très puissant. La réduction du carbonate par le charbon présentait, avec plus d'intensité encore, les inconvénients qui ont lieu lorsque l'on prépare le potassium par cette voie.

Enfin, en 1882, Setterberg a le premier donné un procédé assez satisfaisant en électrolysant le mélange fondu de cyanure de cœsium (4p) et de cyanure de baryum (1p) et a pu décrire les propriétés du métal.

On ne peut pas employer la réduction de l'hydrate par l'hydrogène parce que ce dernier se combine avec le métal pour donner, d'après Beketoff, un composé noir décomposable par l'eau.

Winckler a dit que le magnésium n'agit pas sur le carbonate pour donner le métal. Graefe et Eckart ont montré récemment que cette réaction peut au contraire être utilisée pour préparer le cœsium. Ils chauffent le mélange dans un tube de fer : le cœsium distille et il reste dans le tube de la magnésie et du charbon.

Beketoff a observé que le magnésium réduit énergiquement l'hydrate de cœsium et que l'aluminium peut être employé pour le même but lorsque le mélange est chauffé au rouge clair dans une cornue de nickel ; mais, dans cette opération, on n'obtient que la moitié du rendement théorique parce que la moitié du cœsium reste combinée à l'alumine produite à l'état d'aluminate. On peut plus avantageusement préparer d'abord cet aluminate en calcinant de l'hydrate de cœsium avec de l'hydrate d'alumine, puis faire réagir le magnésium en quantité calculée sur cet aluminate dans un tube de fer. On obtient de l'aluminate de magnésie et du cœsium qui distille.

Erdmann et Menke reprenant l'idée de Beketoff ont indiqué (1) une manière d'opérer qui donne de bons résultats et qui paraît être actuellement le procédé le plus pratique. Ils préparent l'hydrate en calcinant dans un creuset d'argent du sulfate de cœsium avec de la baryte. L'hydrate est mélangé avec la moitié de son poids de magnésium en poudre et le tout est mis dans un tube de fer forgé dont une extrémité recourbée plonge dans la paraffine. On chauffe progressivement jusqu'au rouge le tube placé sur une grille à gaz et traversé par un courant d'hydrogène. Moissan croit préférable d'arrêter le passage de l'hydrogène pendant la distillation du métal.

(1) Erdmann et Menke. *Am. Chem. Soc.* 21, 259, 1899.

**Propriétés physiques.** — Setterberg a donné la température de 26°,5 comme point de fusion et le nombre 1,88 comme poids spécifique du cœsium à 15°. Menke a trouvé pour le métal purifié dans l'hydrogène une valeur beaucoup plus grande, 2,40003, pour le poids spécifique, ce qui a pour conséquence de changer le volume atomique admis de 70,6 à 55,3 qui est un peu plus petit que celui du rubidium. Eckart et Graefe ont déterminé le poids spécifique du cœsium à 40° où il est de 1,827, puis à 27° où il atteint 1,836. A ces deux températures il est liquide. A 26° il est solide, puisqu'il se solidifie à 26°,37, et son poids spécifique est de 1,886. Ce dernier nombre donne des doutes sur l'exactitude du nombre trouvé par Menke. Sa conductibilité électrique est 3,63 à 27° (celle de l'argent étant considérée comme égale à 100).

Sa chaleur spécifique est 0,04817 ; sa chaleur atomique est 6,406 ; sa chaleur de fusion est 3,73 cal. pour 1 gramme. Sa contraction à la soldification est de 0,02627 pour 1 centimètre cube ou de 2,627 p. 100 en volume. Son coefficient de dilatation est 0,0003948.

Au spectroscope, il est facile de reconnaître les deux raies bleues très brillantes, même si l'on ne dispose que de $0^{gr},00005$ de chlorure de cœsium, dont les longueurs d'onde sont 456 et 459,7. Elles sont voisines de la raie bleue du strontium et ont été déterminées par Kirchhoff et Bunsen.

Les positions des raies accessoires du cœsium sont déterminées par les longueurs d'onde 672,3 — 621,9 — 600,7 — 585,0 — 566,2 — 563,7 — 550,1 — 546,4 et celles des raies plus difficiles à mesurer par 697,5 — 660,2 — 646,5 — 636,1 — 557,2 — 541,0 — 534,5 — 531,0 — 525,7. On note aussi un faible éclairage du fond de la raie 585 à l'extrémité des deux principales raies bleues.

Le cœsium est blanc comme l'argent.

**Propriétés chimiques.** — Le cœsium s'enflamme à l'air et décompose l'eau à basse température avec plus de facilité que le potassium et même que le rubidium, aussi est-il le plus difficile à traiter des métaux alcalins. Pour ses autres propriétés chimiques, on les trouvera dans les traités de chimie générale où sont énumérés les composés qu'il forme avec les autres éléments.

**Propriétés physiologiques.** — La toxicité des sels de cœsium n'a pas été déterminée, mais, d'après les expériences de Grandeau, de Rabuteau, de Zander Brunton et Cash et de Ch. Richet sur les sels de rubidium comparés à ceux de lithium et de potassium, on est en droit de penser que la toxicité des sels de cœsium est approximativement la même que celle de ces autres alcalins, c'est-à-dire qu'en appelant P le poids atomique du métal alcalin (133 pour le cœsium) on aura le poids du chlorure nécessaire pour tuer 1 kilogramme d'animal en multipliant P par le coefficient $0^{gr},0128$, ce qui pour le cœsium donne $1^{gr},7024$.

**Caractères analytiques.** — Les caractères analytiques des composés du cœsium sont les mêmes que ceux des combinaisons du potassium : précipitation par les acides tartrique, fluosilicique, perchlorique, chloroplatinique, etc. La seule manière rigoureuse de les différencier des autres combinaisons alcalines est donc l'examen spectroscopique.

Le dosage à l'état de sulfate exige des précautions parce qu'il faut chauffer assez pour décomposer le bisulfate, et cependant éviter de prolonger trop longtemps la calcination à température très élevée à cause de la légère volatilisation du sel neutre (Chabrié).

# LES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX

## CALCIUM Ca = 40,1

**Préparation.** — On peut préparer le calcium à l'état cristallisé par le procédé de M. Moissan, en plaçant dans un grand creuset de fer de un litre un mélange de 600 grammes d'iodure de calcium anhydre avec 240 grammes de sodium en morceaux de la grosseur d'une noix. On ferme hermétiquement le creuset ; on le chauffe une heure au rouge sombre, en l'agitant de temps en temps. Le calcium cristallise par refroidissement dans le sodium en excès. La masse métallique traitée par l'alcool absolu par petites portions laisse un résidu de calcium en cristaux hexagonaux (Moissan, *Ann. de chim. et de phys.* (7), 18, 289, 1899).

L'iodure de calcium est préparé par déshydratation de l'iodure hydraté sous l'influence de la chaleur dans un courant d'hydrogène. L'iodure hydraté résulte lui-même de l'action de l'acide iodhydrique sur le carbonate de chaux.

Aujourd'hui, on prépare le calcium sous la forme de cylindres, dans l'industrie, par un procédé électro-chimique, à Bitterfeld. C'est d'ailleurs par un procédé analogue que Davy a découvert ce métal. On peut l'avoir très pur dans l'industrie actuellement. Un échantillon envoyé récemment par Rathenau à M. Moissan titrait 99,3 p. 100.

C'est sur ce métal que MM. Moissan et Chavanne ont pu déterminer quelques constantes physiques du calcium, telles que la conductibilité électrique (15,6), le point de fusion (810°) et la densité (1,548) (Voir *C. R. Acad. Sc.* t. 140, p. 122).

L'électrolyse du chlorure ou de l'iodure de calcium fondus constitue le procédé industriel de préparation du calcium (Voir Borchers, *loc. cit.*).

## STRONTIUM Sr = 87,6

On prépare le strontium par la réduction électrolytique du chlorure en présence du mercure et distillation de l'amalgame (Guntz, *C. R.* 133, 1209, 1904).

La densité du métal est 2,54. Son point de fusion est intermédiaire entre celui du calcium et celui du baryum.

On trouve dans la nature un carbonate et un sulfate de strontium.

## BARYUM Ba = 137,4

On prépare le baryum par un procédé analogue à celui qui sert à obtenir le strontium. Le minerai choisi est le carbonate ; il est soluble dans les acides.

Le métal séparé du mercure par distillation (Guntz) est fusible à 850°, volatil à 950° et possède une densité de 3,75.

Le baryum et le strontium n'ont pas encore d'applications industrielles.

# MAGNÉSIUM $Mg = 24,39$

**État naturel.** — Le magnésium existe dans les eaux de la mer à l'état de bromure et de chlorure et à l'état de sulfate dans les eaux minérales de Sedlitz (Bohême), d'Epsom (Angleterre) et dans les dépôts laissés par les lacs salés.

Indépendamment de ces sources, on trouve des minéraux formés de composés définis du magnésium ; tels sont : la carnallite, la kiésérite, la schœnite, la kaïnite, la magnésite, la giobertite et la dolomie.

La *carnallite* est un chlorure double hydraté de magnésium et de potassium dont la formule est $KCl + MgCl^2 + 6\,H^2O$. Elle appartient au système cubique, et se trouve souvent en masses compactes quelquefois colorées en rouge par du fer oligiste.

On la rencontre à Stassfurt, entre la kiésérite et le sel gemme, et elle constitue le minerai de potassium le plus avantageux du monde.

Elle est déliquescente et, lorsqu'on la traite par une petite quantité d'eau, elle ne lui cède que le chlorure de magnésium plus soluble que celui de potassium. Sa densité est 1,618.

La *kiésérite* est un sulfate hydraté de magnésie dont la formule est $SO^4Mg,H^2O$ et dont la densité est 2,51. Elle doit son nom à ce qu'elle a été dédiée à M. Kieser. On la trouve à Stassfurt ainsi que la *polyhalite*, qui est un sulfate de magnésie, de potasse et de chaux également hydraté, dont la formule est $2\,SO^4Ca + SO^4K^2 + SO^4Mg + 2\,H^2O$, minéral se décomposant par l'eau.

A ces espèces, on doit ajouter l'*epsomite* qui a été rencontrée en efflorescences cristallines à Epsom, en Bohême et en Suisse, et dont la formule est $SO^4Mg, 7\,H^2O$.

La *schœnite* et la *kaïnite* ($MgCl^2, MgSO^4, K^2SO^4, 6\,H^2O$) renferment également le magnésium sous la forme de sulfate.

La *dolomie*, dédiée à Dolomieu, est un carbonate double de magnésie et de chaux renfermant le plus souvent une combinaison à molécules égales des deux carbonates. On a cependant signalé des dolomies dans lesquelles on trouvait trois molécules de carbonate de chaux pour deux de carbonate de magnésie, ou même deux molécules de carbonate de chaux pour une de carbonate de magnésie.

On appelle *spaths brunissants* ou *ankérite* des dolomies renfermant plus de 15 p. 100 de carbonate ferreux et susceptibles de brunir par exposition à l'air.

Bien qu'appartenant au système rhomboédrique et apparaissant quelquefois sous la forme de cristaux nets, la dolomie est souvent compacte, grenue et

même bitumineuse et cendreuse (1). Elle est infusible au chalumeau et se dissout dans les acides avec assez de lenteur si elle est en gros fragments pour que le dégagement d'acide carbonique soit difficile à percevoir.

Son poids spécifique est 2,9 et sa dureté varie de 3,5 à 4. La dolomie est très répandue dans la nature.

La *giobertite*, rhomboédrique, a pour formule $CO^3Mg$. Son poids spécifique est à peu près celui de la dolomie, 2,99 à 3,25, et sa dureté un peu supérieure. 4,5 à 5.

Elle ne fait effervescence avec les acides qu'à chaud.

Elle forme avec le carbonate de fer de véritables espèces : la *pistomésite* ($CO^3Mg + CO^3Fe$) et la *mésitine* ($2\,CO^3Mg + CO^3Fe$).

C'est à tort qu'on la désigne sous le nom de *magnésite*.

La *magnésite*, connue sous le nom d'écume de mer, est un silicate hydraté répondant à la formule $3\,SiO^2, 2\,MgO + 4\,H^2O$. C'est un produit terreux ou compact blanc ou légèrement coloré en jaune ou en rose. Se trouve près de Brousse, en Asie Mineure, à Baldissero au Piémont et dans diverses localités de France, Saint-Ouen, Coulommiers, etc.

Elle fait gelée avec l'acide chlorhydrique et fond difficilement en laissant un émail blanc.

Dans le Cher, à Quincy, on trouve une variété couleur carmin qu'on appelle la *quincite*.

La *serpentine* ($2\,SiO^2, 3\,MgO + 2\,H^2O$ ou $3\,H^2O$) et le *talc* $4\,SiO^2, 3\,MgO + H^2O$. a *pierre ollaire* de la campagne de Côme, la *craie de Briançon* sont des silicates de magnésie qui n'ont pas été employés dans la préparation du magnésium, mais qui ont quelquefois des applications industrielles. Ainsi le *talc* peut servir de matière colorante blanche dans la fabrication du papier.

Historique. — Bergmann et Marggraf ont établi pour la première fois les propriétés qui permettaient de ne plus confondre la magnésie avec la chaux. C'est Davy qui montra que la magnésie est un oxyde métallique et Bussy qui le premier prépara le magnésium à l'état métallique.

Sa densité égale à 1,75 a été déterminée par Deville et Caron ; sa chaleur spécifique a été trouvée de 0,2499 par Regnault ; et Becquerel a montré que ce métal cristallise sons forme d'octaèdres.

**Préparation du magnésium.** — Davy (2) a pensé préparer du magnésium en faisant réagir des vapeurs de potassium sur de la magnésie chauffée au rouge. mais le méta préparé ainsi ne paraît pas avoir présenté les propriétés du magnésium.

*Bussy*, *Buff* et *Liebig* ont décomposé le chlorure de magnésium par le potassium, appliquant ainsi au magnésium la méthode qui avait réussi à Wœhler pour obtenir l'aluminium. Ils ont obtenu le métal pur.

Enfin, *Bunsen* (3) a le premier orienté la métallurgie du magnésium vers sa solution actuelle en montrant que le chlorure de magnésium fondu donne facilement par électrolyse le métal d'un côté et le chlore de l'autre.

(1) A. de Lapparent, *Précis de minéralogie*, p. 239. Paris, Masson et Cie, 1889.
(2) *Philosophical transactions*, Londres, 1808.
(3) Liebig's *Annalen der Chemie*, LXXXII, 137, 1852.

Je ne décrirai qu'en deux mots le dispositif très simple, et excellent d'ailleurs pour une expérience de laboratoire, qui servit à *Bunsen*. Il obtenait avec une pile de dix éléments zinc-charbon un courant d'environ 4,7 ampères qu'il fit passer pendant 1 heure 55 minutes dans un creuset de porcelaine de 105 millimètres de hauteur sur 60 millimètres de diamètre muni d'un diaphragme et contenant du chlorure de magnésium fondu.

*Matthiessen* a fait faire un progrès à la question en remplaçant le chlorure de magnésium par la carnallite naturelle.

Je ne citerai pas les procédés de *Berthaut* ni même de *F. Fischer* parce que, d'après *Borchers* (1), ils ne conviennent pas à la préparation en grand du magnésium.

Au contraire, le brevet de *Graetzel* (2) mérite de nous arrêter quelque temps.

Son appareil consiste en un vase en fonte qui contient la carnallite fondue et qui sert de cathode. Ce vase peut être chauffé extérieurement. Son couvercle est percé de trois ouvertures. Dans l'une pénètre un tube qui amène un gaz inerte qui s'en va par une autre ouverture placée à quelque distance de la première. Ces deux ouvertures sont de faible diamètre. Le trou central, et de beaucoup le plus considérable de ce couvercle, laisse passer un vase poreux qui plonge dans le bain du sel fondu et qui porte des ouvertures latérales à sa partie inférieure, afin que le niveau du bain soit le même à l'extérieur et à l'intérieur du vase poreux qui sert de diaphragme. Ce vase poreux est fermé à sa partie supérieure par un couvercle qui laisse passage à une anode en charbon sur laquelle se dégage le chlore qui sort par une tubulure ménagée à la partie supérieure du vase poreux dans sa portion qui émerge du couvercle du vase de fonte déjà décrit.

Borchers a imaginé un appareil analogue. Il conseille de travailler avec un courant de 1000 ampères par mètre carré de surface de la cathode, avec une tension de 7 à 8 volts, en donnant aux anodes une dimension plus grande.

On chauffe le vase en fonte dans lequel se fait l'opération au moyen d'un four de Perrot si le vase est de petites dimensions, pour une expérience de laboratoire par exemple.

Le magnésium n'est guère préparé qu'en Allemagne.

**Propriétés du magnésium.** — Le magnésium, six fois moins dense que l'argent, est aussi blanc que lui. Ses points de fusion et d'ébullition sont voisins de ceux du zinc (420° pour P. F. et 1000° pour P. E.).

Le magnésium est très malléable, mais peu tenace. Les fils sont faits dans un appareil dans lequel on comprime du magnésium fondu, qui est contraint de passer dans un tube du diamètre du fil métallique que l'on s'est proposé de préparer.

Le magnésium se combine avec le fluor et avec l'oxygène de l'air en présence de l'eau à froid, avec le chlore, le brome et l'iode à chaud, avec l'azote au rouge.

(1) Borchers, *Traite d'électro-métallurgie*. Édition française, p. 24. Paris, Baudry et Cie, 1896.

(2) Brevet allemand 26962 en 1883.

L'air sec et froid ne l'altère pas. Il brûle dans la vapeur d'eau s'il est fortement chauffé. Sa propriété principale est son avidité pour l'oxygène, qui le rend réducteur vis-à-vis de la plupart des composés oxygénés qui ne sont même pas des peroxydes, tels que l'oxyde de carbone, l'anhydride borique, l'oxyde de zinc qu'il réduit à chaud, ou de l'eau qu'il décompose en présence des acides faibles, ainsi que l'ont établi Deville et Caron.

L'éclat de sa flamme, lorsqu'il brûle dans l'oxygène ou même dans l'air, l'a fait utiliser pour éclairer vivement les grottes ou les pièces sombres dans lesquelles on a besoin de produire pendant quelques instants une lumière intense.

On dose toujours le magnésium à l'état de pyrophosphate de magnésie.

**Applications.** — En plus des effets lumineux dont nous venons de parler, on peut utiliser le magnésium pour la déshydratation des composés organiques, car son hydrate est insoluble dans ces composés.

*Fleitmann* l'a employé pour réduire le protoxyde de nickel dans le nickel du commerce, car le magnésium ne s'allie pas au nickel comme le ferait l'aluminium, qui sans cela pourrait être préféré comme réducteur. Il peut donc servir à l'affinage des métaux. Il est aussi capable d'éliminer les sulfures et les phosphures métalliques en se combinant avec le soufre ou le phosphore qu'ils renferment. On fabrique surtout le magnésium à Hemelingen, près de Brême.

L'hydrocarbonate de magnésie, ou magnésie blanche, est utilisé en médecine.

# LE ZINC

HISTORIQUE. — L'exploitation du zinc paraît avoir été faite en Chine à une époque très reculée. Au moyen âge il en était apporté par les Portugais. Vers 1600, les Hollandais prirent un navire portugais qui en importait et vendirent son contenu sous le nom de *Spianter*, d'où le nom de *Spelter* employé encore en Angleterre pour désigner le zinc.

Les Grecs, les Romains n'en parlent pas. Dans les deux premiers siècles de notre ère on connaît l'orichalque ou clinquant que Cicéron déclarait difficile à distinguer de l'or.

On obtenait le clinquant en réduisant par le charbon le mélange d'oxyde de zinc et de cuivre (ou leurs minerais mélangés).

Basile Valentin a, dit-on, le premier employé le mot *zinc*.

Paracelse (XVI^e^ siècle) l'a appliqué à un métal possédant les caractères du zinc.

On admet qu'Albert le Grand (dominicain du XIII^e^ siècle) l'a décrit avant eux.

Au commencement du moyen âge on tirait la pierre calaminaire d'une mine située à Moresnet (Limbourg) qui avait été exploitée déjà par les gens d'Aix-la-Chapelle, et qui fut accordée le 5 juillet 1435 par le duc de Limbourg à des industriels. Il s'agit donc d'une exploitation ancienne, d'où le nom de Vieille-Montagne.

En 1454, Philippe le Bon l'octroya à Arnold van Zevel. On calcinait le minerai sur place ; la chaleur était fournie par le charbon de bois d'Hertogenwald ; et le résidu de l'opération était envoyé à Aix, à Stolberg, à Cornelius-Munster où l'on battait le cuivre, ou encore et surtout chez les fabricants de laiton de Belgique (pays de Namur) qui, en mélangeant ce produit avec le charbon et le cuivre rouge provenant du Tyrol, formaient des laitons dont on fabriquait des objets souvent artistiques (dinanderies).

Au XVIII^e^ siècle on importait beaucoup de zinc des Indes orientales, sous le nom de *tutenay*. Les travaux entrepris pour extraire le métal (sans alliage) de la calamine sont ceux de Henckel (1721), de Van Swab (1742), de Marggraff (1746) et surtout ceux de Cronstedlt et de Rinmann qui inventèrent le procédé *per ascensum*. Les Chinois avaient le procédé *per descensum* ainsi que le sut le D^r^ Isaac Lawson qui visita la Chine (XVIII^e^ siècle) et qui vint établir à Bristol ensuite une usine de zinc. A Bristol, en 1743, Champion a créé d'autres usines pour y pratiquer le procédé chinois.

La République, en 1795, voulut exploiter la Vieille-Montagne et le fit mal. L'empereur Napoléon I^er^, en 1806, donna cette exploitation à l'abbé Daniel Dony

avec ordre de parvenir à obtenir le zinc métallique, « de réduire la calamine à l'état métallique ». Dony le fit par hasard en voulant fondre de la calamine dans un four à réverbère, en ajoutant du charbon en poussière pour élever la température et en mettant un pot de fleur renversé percé d'un trou dans la paroi du four pour examiner la réaction. Il vit le zinc se condenser dans le pot plus froid que la paroi du four. Le zinc était découvert ainsi dans ce four de Saint-Léonard, à Liége.

Sylvester et Hobson trouvèrent qu'à 150° le zinc (celui qu'ils avaient était-il pur ?) est ductile et se laisse laminer. On sait qu'au-dessus de 150° il redevient cassant; à 205° on peut le pulvériser.

En 1809, on produisait 7750 tonnes de zinc. En 1891 on en a fait, rien qu'en Europe, 271 000 tonnes (1).

**Propriétés générales du zinc.** — Le zinc est un métal blanc bleuâtre, possédant l'éclat métallique, se ternissant à l'air. Il cristallise dans le système hexagonal. Il est plus ductile si on détruit sa structure lamelleuse par une compression régulière. Guyton de Morveau a évalué à $12^k,400$ la charge nécessaire pour rompre un fil de 1 millimètre de diamètre. Werthesin a vu que l'allongement de un demi-millimètre se produisait par une traction de 750 grammes pour un fil de 1 millimètre carré de section de zinc étiré et pour $3^k,200$ pour le zinc fondu.

Les impuretés du zinc diminuent sa malléabilité, le fer l'empêche d'être laminé s'il dépasse 0,02 p. 100; l'étain, le cuivre nuisent. Le cadmium n'a pas d'inconvénients. Le plomb le rend moins résistant.

La densité du zinc = 6,8; sa chaleur spéciale = 0,0956; son point de fusion = 412°; son point d'ébullition 1039°. M. Troost dit 942°. C'est un métal bivalent; il est inaltérable à l'air sec. Il blanchit par l'air humide en se couvrant d'oxyde et de carbonate. Il brûle avec une flamme verdâtre et donne de l'oxyde (laine philosophique). Il décompose l'eau à froid, s'il est très divisé; autrement, l'action ne commence qu'à 100° et toujours faiblement. Il donne de l'hydrogène avec les acides sulfurique, chlorhydrique et acétique; avec l'acide nitrique, il donne du protoxyde d'azote s'il est très étendu et du bioxyde s'il est concentré; toujours dans les deux cas il se dégage un peu d'ammoniaque.

Il décompose les alcalis en produisant de l'hydrogène et un zincate.

Il précipite les métaux (Sb, Cu, Sn, Hg), réduit les sels au minimum (Sn, Fe), réduit les acides oxygénés (azotique, chromique, permanganique).

Il décompose les sels ammoniacaux, l'alun, etc.

L'oxyde ZnO est réduit par le charbon au rouge si la température est assez grande et la quantité de charbon assez forte pour qu'il ne se produise que de l'oxyde de carbone. S'il y a production de gaz carbonique, le zinc le réduit en oxyde de carbone et redevient de l'oxyde ZnO. L'oxyde de carbone ne réduit pas ZnO. Le silicate de zinc ne se réduit qu'au rouge blanc. On facilite l'opération en ajoutant des bases telles que le sesquioxyde de fer qui saturent la silice.

Le sulfure de zinc chauffé à l'air donne un oxysulfure, et il faut griller long-

(1) Voir KNAB, *Traité de métallurgie*. Paris, Steinheil, 1891.

temps pour avoir chassé tout le soufre. Les composés du zinc sont presque tous infusibles ; les scories riches en zinc sont visqueuses.

Le zinc du commerce n'est pas pur. Le carbone et le soufre s'y trouvent souvent, mais à l'état de traces.

La proportion de l'arsenic est égale à 0,000426 p. 100 dans le zinc de France et 0,000062 p. 100 pour le zinc de la Vieille-Montagne.

La proportion de cadmium dans le zinc de Silésie atteint 1,63 p. 100.

L'iridium dans celui de Freiberg atteint $\frac{5}{10000}$.

Le fer existe dans presque tous, mais à une dose inférieure à 0,25 p. 100.

L'étain s'y rencontre quelquefois ; le cuivre et l'argent y sont très rares.

La proportion du plomb est 0,3 p. 100 dans le zinc de Belgique et 2,3 p. 100 dans celui de Silésie. Il n'y en a que des traces dans celui d'Amérique.

La poudre noire qui reste, lorsqu'on dissout le zinc du commerce dans un acide étendu en excès, contient du carbone, du fer, du plomb, et un peu de soufre.

**Minerais de zinc.** — On trouve quelquefois du zinc natif dans un basalte d'Australie et dans les sables aurifères.

La blende (du mot *Blenden* qui signifie « éblouir », en allemand) appartient au système cubique ; ses plans de clivage sont parallèles aux faces du dodécaèdre rhomboïdal. Sa densité et sa dureté sont voisines de 4.

La blende se grille difficilement ; avec du charbon, elle donne un enduit de soufre.

Se trouve avec la galène, la pyrite et même avec le cuivre gris et quelquefois à côté de la calamine. Elle contient en général 67,15 p. 100 de zinc, sauf les variétés ferrugineuses.

Les beaux cristaux viennent de Kapsick (Hongrie), de Freiberg, du Cumberland, de Binnen (Valais).

La Silésie, la Westphalie, le Hanovre, les mines d'Ammeberg (Suède), le pays de Galles, le Cornwall, l'île de Man, la Belgique, exploitent la blende. La Sardaigne, la Lombardie, le Piémont, la province de Murcie (Espagne), la Grèce, l'Algérie possèdent le même minerai. On ne traite pas les blendes à moins de 25 p. 100 de zinc.

On appelle *calamine*, en métallurgie, les minerais de zinc différent du sulfure. En fait, c'est un carbonate mélangé de silicate cristallisé en rhomboèdre de 107°,40. Les petits cristaux sont ternes d'apparence et couverts d'un enduit pulvérulent, s'ils sont bien formés de carbonate. Le silicate est brillant et souvent vitreux. La densité de la calamine est 4,34 à 4,45 ; sa dureté est 5 ; sa couleur est blanche lorsqu'elle est pure, si elle contient du fer. Elle renferme toujours un peu de chaux et de magnésie. Elle est infusible au chalumeau. Soluble dans les acides sans donner une gelée comme résidu, à moins qu'elle contienne du silicate.

La calamine renferme 52,02 p. 100 de zinc si elle est pure ; en général, 40 p. 100 et 50 p. 100 après calcination. En Silésie, on traite même des calamines ne contenant que 8 ou 9 p. 100 de zinc.

La gangue est formée de calcaire contenant à la fois de la chaux et de la magnésie, de l'argile quelquefois, et souvent de l'oxyde de fer ; on la trouve

en Carinthie, à Moresnet (Belgique), à Verviers, à Aix-la-Chapelle, à Tarnowitz (Silésie), à Santander (Espagne).

Le zinc silicaté associé souvent à la calamine est orthorhombique (104°13'. D = 3,5 ; Dur. = 5. Sa composition est : 57,62 = ZnO ; 7,47 = $H^2O$ ; 24,90 = $SiO^2$, mêmes gisements que la calamine.

En Amérique, on trouve la franklinite à 35 p. 100 d'oxyde de zinc, 28 p. 100 d'oxyde de fer et 15 p. 100 d'oxyde de manganèse. Les résidus servent à faire des fontes manganésées. Système cubique, noire, un peu magnétique. D = 5,1 : Dur. = 6 environ. Se trouve à New-Jersey.

Il ne faut pas oublier les cadmies qui se déposent au gueulard des fourneaux Ce sont de bons minerais renfermant 70 p. 100 de zinc et faciles à réduire.

D'après M. Dieulafait, on trouve du zinc daus presque toutes les roches anciennes. L'eau de la Méditerranée en contient 1,6 à 2 milligrammes par mètre cube, MM. Lechartier et Bellamy ont trouvé du zinc dans les grains de blé, d'orge, de maïs, de vesce, de haricots, dans les œufs de poule, dans la viande de bœuf, le foie humain (important au point de vue légal), et le foie de veau.

Enfin beaucoup de minéraux dont je donnerai seulement les noms renferment du zinc :

La *zinconite*, carbonate à 71 p. 100 d'oxyde à Bleiberg (Carinthie) et Santander (Espagne). Hydraté ;

La *curatite*, carbonate hydraté à 41 p. 100 d'oxyde de zinc avec du cuivre et du calcium, à Chessy (Rhône), en Sardaigne et dans l'Altaï ;

La *spartalite*, oxyde de zinc avec un peu d'oxyde de manganèse ;

L'*adamine*, arséniate de zinc, à 52 à 54 p. 100 d'oxyde, en prismes jaunes, rouges et verts, au Chili et dans le Var ;

L'*hopéite* est un phosphate hydraté (Moresnet) ;

La *zinconsite* est un sulfate anhydre (Espagne) ;

La *goslarite* est un sulfate hydraté provenant d'une oxydation de la blende (Goslar au Hartz) ;

La *gahnite*, aluminate complexe à 30 p. 100 d'oxyde, se trouve à Fahlun (Suède), à New-Jersey.

*Achat des minerais de zinc.* — On paye le zinc d'un minerai au cours du jour moins 5 p. 100. De plus, à cause des pertes de la réduction, on ne paye que les quatre cinquièmes du zinc contenu. De plus, encore, on déduit 2 ou 3 unités si c'est un silicate, 4 ou 5 si c'est une blende. Enfin, on retranche 60 ou 70 francs par tonne pour frais de fusion.

On ne tolère pas plus d'une certaine quantité de matières étrangères. Ainsi, la Vieille-Montagne ne veut pas plus de 5 p. 100 de plomb et 20 p. 100 d'oxyde de manganèse ou de fer (Voir KNAB, *loc. cit.*).

**Préparation mécanique des minerais.** — Autrefois, on n'utilisait que la *roche* ; le *menu* qui formait les deux tiers de la masse et qui se présentait comme masses terreuses était rejeté. Aujourd'hui, on classe le menu par des lavages qui donnent des poudres de plus en plus riches. Les principales laveries sont celles d'Ammeberg, pour les blendes, et de Walkenraedt pour la calamine.

*Préparation des minerais blendeux à Ammeberg* (Suède), près de Duskersand.

Le minerai est un mélange compact de grains de feldspath, de quartz et de blende (avec un peu de galène). On atteint 40 à 50 p. 100 de zinc. Dans cette usine on passe annuellement 40 000 à 45 000 tonnes de haufwerk (ou tout venant) ; la force motrice est fournie par l'eau d'une anse du lac Vettern.

On classe d'abord grossièrement le minerai dans la mine, ce qui en retranche un tiers des substances stériles, puis au jour sur le carreau de la mine ; on commence ensuite le traitement qui consiste à pulvériser d'abord le minerai avant de le laver. On ne lave que le menu dont les grains sont plus petits que $0^m,002$.

Le système des broyeurs est très compliqué (on emploie le broyeur Vapart).

A la fin, on a séparé complètement la poudre contenant toute la galène d'un côté et celle retenant toute la blende de l'autre.

*Préparation des minerais de calamine.* — Il n'y a pas lieu de broyer, car la calamine n'est pas mêlée à la roche. Il faut classer et enrichir.

On trie à la main le gros. C'est le *klaubage* qui donne de la calamine d'un côté et du stérile qu'on rejette de l'autre.

Le *menu* est versé sur une grille avec un fort courant d'eau. Ce qui reste dessus s'appelle *le refus* ; il est alors trié et traité une seconde fois. La poudre qui a passé tombe dans un débourbeur (trommel débourbeur) contenant une hélice qui tourne de manière à contrarier le sens de l'eau, ce qui brise les boules argileuses. La poudre traverse ensuite une travée à double enveloppe dont les trous ont de 5 à 25 millimètres de diamètre.

Le refus supérieur à 25 millimètres est trié sur une table de klaubage. L'intermédiaire passe dans un trommel classeur, puis chaque catégorie d'après son diamètre passe dans des cribles.

Les parties fines, c'est-à-dire inférieures à 5 millimètres, sont lavées par un appareil à courant ascendant, tandis que la matière lavée tombe de haut en bas. Ainsi le plus lourd tombe au fond, le plus léger est entraîné dans le barillet suivant, etc.

L'ensemble des barillets (en zinc) s'appelle le schlammpeter. On arrive ainsi à classer : la calamine, le mélange et le stérile. Le *mélange* est repris par les mêmes opérations et finalement on a seulement : la calamine et le stérile.

## MÉTALLURGIE DU ZINC

On n'a rien changé de fondamental dans la méthode de l'abbé Dony.

Les appareils déjà anciens sont de deux types :

1° Le *type Liégeois*, caractérisé par une chauffe directe, intense, et *durant peu* (douze heures) ;

2° Le *type Silésien*, qui possède une rangée de moufles de grande capacité et qui donne une réduction très lente du minerai (quarante-huit heures).

Aujourd'hui, on se sert d'un type mixte qui paraît définitif.

Le principe est celui-ci : on charge le minerai mêlé de charbon dans un vase en terre réfractaire (moufle ou creuset). On le chauffe à 1500°-1600°. Le carbone réduit le minerai et le zinc distille dans un réservoir en poterie (ou botte) adapté à la gueule du creuset et extérieurement au four. Un conden-

seur en tôle adapté à la botte reçoit les vapeurs de zinc sous forme d'oxyde ZnO.

On a beaucoup modifié les fours et les procédés de chauffage. Autrefois, on obtenait par four (de 16 ou 20 creusets) 200 kilogrammes de zinc en vingt-quatre heures. Vers 1840, on accola les fours par massifs de quatre et cela a permis d'obtenir 250 à 300 kilogrammes de zinc en vingt-quatre heures.

A présent on a, à Angleur, à Valentin Cocq, des productions de 1 300 à 1 400 kilogrammes par four.

L'usine française de Viviez est remarquable par son procédé de chauffage au gaz et à l'air qui lui permet d'employer de mauvais combustibles.

Avant de préciser davantage cette métallurgie et les détails sur ces fours, étudions chacune des opérations.

**Grillage de la blende.** — On considère comme perdu le zinc qui entrerait dans les creusets de réduction à l'état de sulfure ou de sulfate, parce que le sulfure est irréductible par le charbon à la température des creusets et que le sulfate se réduit en sulfure à cette température. Le sulfate perd bien de l'acide sulfurique par la chaleur, mais au rouge sombre. A température élevée, il donne le sulfure en présence du charbon.

Pour voir si le grillage est suffisant, on prend la matière et on l'examine. Si elle est blanche et fusible, c'est bien. Si elle est jaune un peu verdâtre, il faut griller plus fort.

On grille dans un four à réverbère à double sole.

La sole a $2^m,25$ à $2^m,50$ de large, 5 à 7 mètres de long. La charge est de 1 800 kilogrammes et elle y séjourne sept heures. On la fait avancer petit à petit et on la retourne d'abord toutes les heures, puis toutes les demi-heures. Les trois portes de chargement sont latérales.

On dépense 45 p. 100 en poids en charbon du poids du minerai grillé. C'est le four silésien.

En Belgique on grille lentement : 1 400 kilogrammes séjournent vingt-quatre heures sur chaque sole.

Il faut chauffer le moins possible. Pour voir si l'on n'a plus de sulfure, on jette du chlorate de potasse sur la masse ; on ne doit pas avoir de flamme bleue. Pour voir si l'on n'a pas de sulfate, on jette un peu de la masse dans l'eau et on prend la densité à l'aréomètre qui montre si l'eau a dissous un sel soluble.

On peut encore faire le grillage d'abord dans un four Gœrstenhofer et le finir dans un four à réverbère. C'est ce que l'on fait à Swansea ; c'est médiocre. Le mieux est de prendre le four Hasenclaser ou le four Hasenclaser-Helbig qui laissent un minerai contenant moins de 1 p. 100 de soufre et qui grillent 7 tonnes par vingt-quatre heures avec 60 p. 100 de consommation de charbon.

Le principe de ces fours est que le minerai se grille petit à petit en descendant de chicane en chicane (ou le long d'un conduit incliné) jusqu'à la sole inférieure où le grillage s'achève. Le gaz sulfureux produit est envoyé dans les chambres de plomb, pour être transformé en acide sulfurique.

Le grillage coûte environ 13 à 15 francs (1 franc broyage + 5 francs pour 250 kilogrammes de houille + 5 francs pour main-d'œuvre + 3 francs pour les

accessoires). Il faut majorer de 20 p. 100 ce prix pour la perte de poids au grillage. Alors on a le prix de la tonne grillée.

**Calcination de la calamine.** — Il ne faut pas chauffer trop pour que l'oxyde de zinc ne se combine pas à la silice de la gangue.

Il faut, si l'on prend un four à cuve, avoir un foyer latéral pour que le charbon ne soit pas au contact de l'oxyde de zinc et ne le réduise pas.

Le four à cuve qu'on prend a $2^m,50$ de haut et $1^m,50$ de diamètre au gueulard et $0^m,60$ à la sole. Il calcine 13 à 14 tonnes par jour. On brûle 7 p. 100 de houille. L'ensemble des frais est de 4 à 5 francs. Le menu se brûle au four à réverbère analogue au précédent, mais un peu plus petit ; la sole reçoit 8 tonnes à la fois, on emploie 10 p. 100 de houille. Pour la calamine on pourrait la charger crue dans les creusets de réduction, mais la dépense serait plus forte à cause de la chaleur plus grande à fournir à un appareil fermé (creuset) qu'à une sole pour faire partir le gaz carbonique et l'eau, et puis plus d'oxyde de zinc serait entraîné, ou plus de zinc partirait à l'état d'oxyde de zinc.

On a toujours intérêt à griller à la mine même pour éviter les transports de poids inutiles.

Si on grille à l'usine, on peut employer les flammes perdues des fours à réduction. Ceci est vrai pour le grillage de la calamine. Pour le grillage de la blende, les essais faits en Belgique ont montré que cette économie rend le travail trop difficile.

## Réduction des minerais de zinc.

Les fours à réaction sont de divers types, mais les modifications les plus importantes sont relatives aux vases clos : *creusets* dans les fours liégeois et *moufles* dans les fours silésiens ; tous deux sont des cornues. Pour que le centre des cornues atteigne vite une haute température, il faut qu'elles ne soient pas larges. Elles sont donc longues et basses, en forme de tubes et s'appellent alors creusets, ou bien elles sont longues et hautes, ce sont des moufles. Dans le creuset on a le maximum de surface de chauffe pour un volume déterminé ; dans le moufle, on a un volume absolu plus grand. Donc, l'avantage est discutable.

Il est à remarquer, dans le four silésien primitif, que l'épaisseur de la paroi du moufle est plus grande au fond, vers la grille, que vers son condenseur pour résister à la chaleur près du foyer. Le nombre des moufles est de 10 à 20.

Dans le four belge-silésien (voir fig. 87), le moufle a une inclinaison de 5° vers l'extérieur pour que les scories fusibles se rassemblent vers la partie la plus froide et ne percent pas le moufle, ce qui est à craindre avec les scories ferrugineuses ou plombifères.

Le four silésien dure deux à trois ans ; le moufle trente-six à cinquante jours.

Le nombre de moufles est de 24 à 40 ; le meilleur est 32. Il est mauvais de faire deux étages de moufles ; la consommation du combustible devient trop grande.

Les anciens moufles contenaient 30 kilogrammes de minerai, les nouveaux en renferment 90 à 105 kilogrammes.

L'espace compris entre deux fours est chauffé par les chaleurs perdues. On y calcine la calamine et on y chauffe les moufles vides.

Dans les fours belges, les creusets sont appuyés par leurs deux bouts dans des fours en forme d'armoire. Il y a sept à huit creusets par rangée et six à huit rangées par four. La grille est placée au centre du four et les quatre cheminées sont aux quatre coins. On réunit les fours quatre par quatre. Chaque creuset reçoit 15 kilogrammes de minerai.

Le volume d'un four est de 1 mètre cube pour onze à douze creusets. La section de la grille est de 1 mètre carré pour 5 à 6 mètres cubes de laboratoire.

Le four belge dure un an ; les creusets durent quinze à vingt jours.

Si, pour diminuer la main-d'œuvre, on fait des fours à 100 creusets, on chauffe d'une façon irrégulière et le rendement en zinc diminue ou la consommation en combustible croît.

Dans le four Gallois, on a remplacé la grille unique par une série de grilles transversales inclinées. On peut alors faire des fours très longs contenant 120 creusets. Aujourd'hui, on préfère le chauffage au gaz, ce qui donne les mêmes avantages.

En Angleterre, les creusets sont à section ovale ; on les appelle des canons. Ils sont plus chers et pas de beaucoup meilleurs.

En comparant les fours silésiens et les fours belges, on peut dire que le poids consommé du combustible dans le four belge est les trois quarts de celui du four silésien ; mais la consommation en terre réfractaire est le double. Somme toute, l'extraction est un peu moins onéreuse dans le belge à moins que le prix de la houille soit très bas.

Le four belge tient trois ou quatre fois moins de place. Si le minerai est très impur et attaque la terre réfractaire, on préférera le four silésien ; de même si l'on a des ouvriers peu adroits ou moins soigneux, ou si on n'a pas de bonne terre réfractaire à proximité.

Les fours à gaz constituent le perfectionnement le plus important dans la métallurgie du zinc (depuis longtemps). On peut prendre des combustibles quelconques, tandis qu'avec les grilles il faut de bons combustibles et à longues flammes. En général, le gaz arrive par un ou deux conduits verticaux, et l'air vient se mêler au gaz au-dessous du point d'entrée dans le four. L'air s'est échauffé en passant sous la sole.

Dans le four silésien, la sortie des flammes se fait par des orifices ménagés entre les moufles. Dans les fours belges, elle a lieu sur la voûte ou sur les petits côtés du four. Le nombre des moufles dans ces fours silésiens est de 48 et 56 moufles ; celui des creusets est de 80 à 100 dans les fours belges à gaz.

En général, on s'arrange (par le soufflage des gaz) pour que la pression dans le four soit un peu plus grande que celle de l'atmosphère. Alors, le zinc qui distille dans la cornue n'a plus tendance à sortir par les fissures de la cornue.

Il ne faut pas que le four ait plus de 15 mètres cubes. Les fours à gaz consomment 20 p. 100 de charbon de moins que les fours à houille.

Avec le four silésien, employé à Freiberg et à Viviez (Aveyron), on a fait encore 25 p. 100 d'économie de charbon sur le four à gaz ordinaire et 15 à 20 p. 100 sur la main-d'œuvre.

Son inconvénient est dans l'encrassement des chambres à briques par les poussières zincifères ; mais ses récupérateurs à air et à gaz présentent des avantages considérables.

Voyons à parler des appareils de condensation.

*Appareils de condensation.* — On ne peut recueillir le zinc dans l'eau qu'il décompose. Dans le four silésien, le moufle reçoit une botte qui s'adapte à une allonge verticale (voir fig. 62) conduisant les gaz dans une chambre fermée par des plaques de fonte et ménagée dans la maçonnerie sous la banquette qui supporte le moufle. Le zinc est recueilli solide.

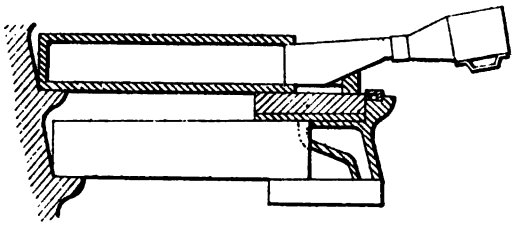


Fig. 186. — Appareil de condensation du zinc dans le four belge (d'après Knab).

Dans le four belge, le condensateur se compose d'un tube en terre, puis d'une allonge portant un bec en tôle pour le départ des gaz, puis d'un tube dans lequel se rassemble le zinc fondu que l'on puise à la cuiller (fig. 186).

Si l'on veut, on remplace l'allonge par un tonneau en tôle qui reçoit tout le zinc d'une charge ; on fait la coulée à la fin de l'opération. Tous ces condensateurs s'obstruent par l'oxyde de zinc. Ils ne servent que quinze jours au plus.

L'allonge est fixée à la cornue par des débris de briques et de l'argile réfractaire comme lut. Si la cornue est un moufle, on ferme avec une plaque de céramique percée d'un trou de la grosseur de l'allonge du condenseur (fig. 187).

*Fabrication des creusets et moufles.* — On emploie pour les creusets 2 parties d'argile grasse pour 3 parties de ciment. L'argile vient, en Belgique, d'Andennes (45 à 50 francs la tonne) et, en Angleterre, de Stourbridge (60 à 80 francs la tonne).

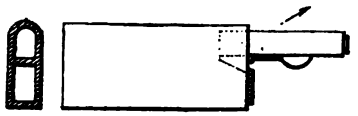


Fig. 187. — Disposition de fermeture d'un moufle à zinc (d'après Knab).

Comme ciment, on prend de l'argile calcinée pour le premier choix, ou un mélange de cette argile calcinée et de débris de vieux creusets et de vieilles briques pour le deuxième choix. Mais, alors, on met ces creusets en haut des fours où ils sont moins exposés.

Le mélange pour creuset revient à 25 ou 50 francs la tonne, selon sa qualité.

On prend pour les moufles 2 à 4 parties d'argile maigre avec 1 à 2 parties d'argile grasse et 3 à 9 parties d'escarbilles ou de quartz pulvérisé. On les vernisse, à l'extérieur, avec 1 partie d'argile maigre et 3 parties de fumée de condensation des usines à plomb.

Si le minerai de zinc contient du plomb, on revêt l'intérieur du moufle de 16 parties d'escarbilles et de 11 parties d'argile maigre, et de 5 parties de

sel marin délayé dans 18 parties d'eau vinaigrée, probablement pour éviter la formation du silicate de plomb fusible.

On malaxe les matières réfractaires, on les laisse pourrir cinq à six semaines, puis on les pétrit. On peut les entasser dans des moules en bois, ou bien bourrer le mélange dans un tube de terre et forer, avec une tarière, la cavité. C'est plus rapide et moins solide.

Aujourd'hui, on fabrique, de plus en plus, les creusets à la machine. D'abord on emploie le broyeur à force centrifuge (Carr ou Vapart), qui donne 3 000 ou 3500 kilogrammes de matières broyées à l'heure. Puis, la matière se rend dans une case d'où une vis ellipsoïdale l'envoie dans un malaxeur horizontal où la pâte est pétrie, puis transportée dans des machines à faire les creusets, avec ou sans presse hydraulique (M. Dor).

La composition des poudres pour pâte à creusets est en volume :

Terre crue = 350$^{v}$ ; coke = 100$^{v}$ ; sable = 300$^{v}$ ; débris de creusets = 250$^{v}$.

Les creusets pressés durent vingt-cinq jours avec 24 kilogrammes de charge par jour.

Les cornues doivent sécher plusieurs mois à l'air, puis à l'étuve et être chauffées deux jours au vif avant de servir.

Considérons maintenant le travail des fours de réduction.

*Travail aux fours de réduction.* — Pour les fours à houille on n'a qu'à les chauffer progressivement, les cornues étant en place. Vers le troisième jour, on charge les cornues en forçant la proportion de charbon. Ce n'est que le dixième jour que la marche devient régulière. On a dépensé durant ces dix jours 10 tonnes de minerai pour 30 à 40 tonnes de charbon.

Pour le four à gaz, on ne fait passer l'air que quand toute l'enceinte est pleine de gaz et chauffée, et alors seulement on monte les cornues que l'on a déjà chauffées à part.

En Silésie, on met 40 p. 100 de charbon pour les blendes, 25 p. 100 pour les calamines. En Belgique, on atteint 50 p. 100 (minerais riches). Il faut toujours un excès de charbon et un mélange intime. Si on emploie les escarbilles, il faut les séparer de leur poussière par un courant d'air fourni par un injecteur Kœrting.

Pour charger les cornues, on emplit le fond, si c'est un moufle, et la charge forme un tas décroissant vers le bord. Si c'est un creuset, on l'emplit après avoir mis dedans une tige (épingle) qu'on retire ensuite pour faire un passage aux gaz.

Les matières les plus faciles à réduire sont mises, dans les creusets, à la partie supérieure, et, dans les moufles, à la partie antérieure.

Puis, on adapte les condenseurs par un lut très soigné.

Après l'opération, on nettoie les cornues avec un ringard à biseau (peler le creuset). Si les creusets sont fendus, on les change. Si les moufles sont fendus en bas, on les répare avec de la terre réfractaire. Si c'est en haut, on les change.

Il faut chauffer vite et fort si le minerai est pauvre, et graduellement s'il est riche, pour éviter le départ du zinc par les fissures du récipient. Il se dégage d'abord de l'eau, puis des carbures à flamme rougeâtre; puis on voit la flamme bleue du zinc; alors, on ajoute l'allonge en tôle qui n'a qu'une très petite ouverture pour le départ de l'oxyde de carbone.

On procède au tirage, en enlevant l'allonge en tôle qu'on bouche avec un linge mouillé. Ses poussières renferment 93 à 94 p. 100 de zinc. Puis, dans l'allonge de terre, on introduit une sorte de cuvette qui prend le zinc fondu et on le met dans un vase en fer, puis on le coule dans les lingotières.

L'opération dure douze heures dans le four belge, vingt-quatre avec le silésien, quelquefois quarante-huit heures, si on ajoute du minerai dans les cornues après le premier jour.

Une brigade d'ouvriers travaille vingt-quatre heures de suite, et se compose d'un fondeur et de deux chauffeurs.

Un four Siemens de 96 moufles a 9 ouvriers.

Le four belge exige un brigadier, un grand manœuvre et deux petits manœuvres.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Un four silésien traite..... | 2 à 4 | tonnes de minerai | par jour. |
| — Siemens traite..... | 5 à 6 | — | — |
| — belge traite..... | 1 à 2 | — | — |

Un four fait en moyenne 140 tonnes de zinc par an.

Le belge en fait autant que le silésien, parce que le minerai traité est plus riche.

Les grands fours à gaz font jusqu'à 280 tonnes.

Les causes de perte sont dues au zinc qui reste dans la scorie et au zinc qui s'échappe par volatilité ; c'est celui qui sort par les fissures du creuset si la distillation trop rapide augmente la pression dans le creuset. Les pertes sont de 20 p. 100 avec les minerais riches, et de 25, le plus souvent 30 et quelquefois 40 avec les pauvres.

Le prix de revient dépend de la nature du minerai et de l'habileté des ouvriers.

Il est de 79 fr. 20 pour un four belge, par exemple, de 81 francs pour un silésien, de 63 francs pour un silésien à gaz, de 55 francs pour un Siemens. Ces prix se rapportent à 1 tonne de minerai traité.

*Méthodes diverses de réduction.* — Le procédé *per descensum*, dit méthode anglaise, est coûteux et abandonné.

On a pensé, en 1860, à prendre un minerai grillé et broyé et à le soumettre à la réduction dans un haut fourneau (Lencauchez et Adr. Müller) de 14 mètres et à fermer le gueulard. Alors, à $3^m,75$ au-dessus des tuyères, on aspirait les vapeurs de zinc que l'on condensait dans des chambres. La chaux vive ajoutée au minerai retenait les gaz. Ceci se fit à Gladbach, près Cologne, et ne donna guère de zinc, mais des oxydes de zinc. Donc, le résultat ne fut pas bon. Cette disposition serait peut-être utilisable pour préparer les mauvais minerais en en extrayant l'oxyde de zinc qui serait réduit ensuite.

On a aussi proposé de réduire la blende par le fer (Voir KNAB, *loc. cit.*).

**Traitement par voie humide.** — C'est le procédé Létrange. On dissout le zinc dans l'acide sulfurique, on en fait une solution assez étendue et on l'électrolyse. Le zinc va au pôle négatif et le radical $SO^4$ au pôle positif ; il reste dans la solution à l'état d'acide sulfurique et peut dissoudre une nouvelle quantité de métal ; on peut dissoudre de même la calamine crue ou la blende grillée.

Si la gangue est attaquée, il en résulte une perte d'acide sulfurique, mais en grillant la blende on fait du sulfate qui régénère donc de l'acide sulfurique : de plus, le gaz sulfureux et l'eau donnent du sulfate avec la calamine ou avec l'oxyde si on les dirige sur le minerai chauffé.

Si le minerai renferme du plomb, il ne se dissout pas ; s'il renferme du fer, il se dissout, mais il est peu abondant, il se précipite à l'état d'oxyde au pôle positif. S'il est abondant on le précipite de la solution par du calcaire.

Le procédé Létrange serait moins coûteux d'installation, mais la force électrique est trop onéreuse. Il serait bon pour des propriétaires de mines voisines de chute d'eau. En général le vieux procédé est encore plus économique.

*Traitement des résidus des fours de réduction.* — Il y a trois sortes de résidus :

1° Les scories restées dans les cornues ;

2° Les débris des cornues ;

3° Les oxydes recueillis à l'extrémité des condenseurs et dans les allonges.

Les scories sont composées des gangues, des oxydes de métaux fixes, des cendres de charbon réducteur, des fragments de charbon non brûlé et de zinc.

On les broie et on repasse les parties lourdes à la réduction si elles en valent la peine.

Si on y trouve des parties contenant jusqu'à 25 p. 100 de plomb, on les traite comme minerai de plomb.

Les débris des cornues sont broyés et criblés. Les parties lourdes sont repassées à la réduction, les autres servent pour faire du ciment à réparer les cornues.

Les oxydes sont blancs ou gris.

S'ils sont blancs, ils sont formés d'oxyde de zinc presque pur. On les lave et on les vend 40 à 90 francs les 100 kilogrammes, selon la qualité, comme blanc de zinc, ou bien on les réduit ; on en tire alors 60 p. 100 de zinc, ce qui est moins avantageux.

Les oxydes gris contiennent du zinc (jusqu'à 95 p. 100), on les réduit à part dans des cornues les moins chauffées ; ou bien on en sépare le zinc par fusion dans le four Montefiore qui consiste en un four où les cornues sont verticales et terminées en bas par un trou de coulée que l'on ouvre quand le zinc est fondu, et en haut par un piston qui sert d'obturateur et qui descend lorsqu'on le charge pour aider à l'expulsion du zinc.

Douze cornues sont conduites par deux ouvriers. On brûle 200 kilogrammes de charbon par tonne de zinc fondu.

Depuis 1886, on utilise à l'usine d'Ougrée la trieuse *électro-magnétique du système Jaspar*. Elle consiste en une trémie dans laquelle on jette la poudre renfermant du zinc, communiquant avec un couloir que traverse cette poudre. Ce couloir est resserré à un endroit (35 millimètres) entre deux électro-aimants très puissants, mis en regard par leurs pôles de même nom. Les matières magnétiques sont ainsi écartées vers les côtés et tombent dans des gouttières latérales ; les autres parties continuent leur chemin et tombent sur le devant.

On a traité ainsi jusqu'à 20 tonnes de matières brutes par jour avec une dépense de 2 chevaux à l'usine d'Ougrée.

En général il faut, par tonne de zinc, environ 6 tonnes de charbon, 3 tonnes

de minerai, 350 kilogrammes de produits réfractaires. Il faut être à proximité de bassins houillers et de gîtes zincifères. C'est le cas pour la Belgique qui possède l'avantage d'être, en plus, près de la mer, pour la Silésie et pour l'Espagne (Compagnie Asturienne)

Pour le pays de Galles, il reçoit le minerai de la Méditerranée.

Au point de vue de la surface du sol, on doit disposer de 150 à 200 mètres carrés par four, et il faut compter en plus les ateliers à fabrication de produits réfractaires et à laminage. Il faut 1 hectare de terrain par tonne de métal produit en vingt-quatre heures.

**Statistique.** — En 1888 l'Europe a fait 271 000 tonnes de zinc, dont 52 446 tonnes pour la Vieille-Montagne seule. Les États-Unis en 1871 atteignirent 40 000 tonnes. En 1842, le prix du zinc fut élevé, il fut de 82 francs; en 1848, de 34 francs; en 1873, de 66 francs; en 1885, de 35 francs; en 1889, de 45 fr. 50. On voit quelles oscillations a subies le marché du zinc.

**Usages du zinc.** — *Zinc extra-pur.* — Les gouvernements anglais et russe, qui voulaient des qualités excellentes pour leurs arsenaux, faisaient venir d'Amérique les zincs dits Bergenport et Bertha à prix très élevés.

La Vieille-Montagne fait mieux et à beaucoup moins cher. Ce zinc ne contient pas $\frac{1}{10000}$ de matières étrangères. C'est lui qu'emploie l'administration française.

*Fonte d'art.* — C'est une qualité créée par la Vieille-Montagne qui a servi à l'industrie parisienne du bronze-imitation.

*Laiton.* — Le zinc entre pour 30 ou 50 p. 100 dans les alliages de cuivre.

*Galvanisation.* — On recouvre les fils de fer ou les tôles d'une légère couche de zinc pour en retarder l'oxydation.

Cette industrie fut d'abord florissante en Allemagne et en Angleterre (qui consomme pour cela 35 000 tonnes de zinc par an). A présent la France en fait assez pour son usage.

*Alliages.* — Ils seront traités au chapitre consacré au cuivre. Ces alliages ont reçu les noms de métal blanc, d'alfénide, de bronze de Berlin, de métal Delta, etc.

*Fabrication du zinc laminé.* — La difficulté du laminage tient aux variations énormes de la malléabilité du zinc avec la température.

L'épaisseur des feuilles laminées varie de $0^{mm},100$ à $2^{mm},68$ et est marquée de 1 à 26.

Le zinc laminé sert aux toitures qui ne pèsent que 6 à 7 kilogrammes par mètre carré (application faite à la toiture par la Vieille-Montagne).

Il sert au doublage des navires de bois et coûte quatre fois moins que le cuivre.

Pour les navires de fer, on les couvre d'une couche de bois percée de trous et recouverte de zinc, d'où résulte une action galvanique qui détruit le zinc et protège le fer. Même effet protecteur et s'opposant à l'incrustation *par doublure* des chaudières par des feuilles de zinc fort.

On fait des clous de zinc. Le zinc sert pour les piles électriques, etc. (1)...

(1) Voir KNAB, *Traité de métallurgie des métaux autres que le fer.*

# CADMIUM Cd = 112,4

**État naturel.** — On trouve dans la nature un sulfure de cadmium bien cristallisé dont la formule est CdS. Ce sont de petits cristaux jaunes, vitreux, brillants, en prismes hexagonaux réguliers, trapus.

C'est surtout à Bishoptown, en Écosse, que l'on a signalé ce minéral soluble dans l'acide chlorhydrique, qui devient rouge quand on le chauffe et reprend sa couleur jaune par refroidissement.

Sa dureté est 3 ou 3,5 selon les échantillons; sa densité 4,8 à 4,9; sa poussière est jaune orangé. Il est isomorphe avec la wurtzite ZnS.

Mais ce n'est pas de cette *greenockite* que l'on extrait le cadmium, mais bien des minerais de zinc et comme produit accessoire de la métallurgie du zinc.

La blende radiée de Przibram renferme 2 à 3 p. 100 de cadmium; celle de Nuissières 1,136 p. 100; les blendes belges 0,13 à 0,21 p. 100: a calamine de Wiesloch en contient 1,6 p. 100.

Les minerais de zinc de Silésie, de Freiberg, du Derbyshire et du Cumberland en sont assez riches; mais le minerai d'Holywel et la calamine de Hongrie, d'après Clarke, n'en renferment pas du tout.

Les poussières d'oxyde de zinc peuvent, d'après Mitscherlich, retenir jusqu'à 11 p. 100 d'oxyde de cadmium et le zinc du commerce en contient toujours un peu (1).

La Belgique produit environ 3 000 kilogrammes de cadmium par an en traitant le minerai de zinc espagnol. La Silésie donne à peu près 1 500 kilogrammes chaque année qu'elle retire de ses propres minerais.

Le prix est de 12 fr. 50 à 16 francs le kilogramme.

Historique. — Stromeyer, en inspectant des pharmacies du Hanovre pendant l'automne de 1817, découvrit un corps jusque-là inconnu dans les échantillons d'oxyde de zinc qu'il avait examinés (2). Hermann, chez qui on avait trouvé un oxyde de zinc contenant une substance donnant un sulfure jaune semblable à celui de l'arsenic, s'était vu interdire la vente de son oxyde de zinc suspect. Il étudia les propriétés du corps qui lui attirait un pareil désagrément et communiqua le fruit de ses recherches à Stromeyer, qui lui fit savoir qu'il avait trouvé des résultats identiques dans son étude du corps déjà signalé par lui dans l'oxyde de zinc.

(1) L. Knab, *Traité de métallurgie*, p. 480. Paris, Steinheil, 1891.
(2) *Sweigger's Journ.*, XXII, 362, et *Gilb. Ann.*, LX, 193.

Hermann publia son travail en 1818 (1) ; son usine était située à Schonebeck.

Stromeyer nomma *cadmium* l'élément nouveau, à cause du terme *cadmia fossilis* qui servait à désigner certains minerais de zinc.

**Préparation du cadmium.** — Dans les allonges destinées à recueillir et à condenser les vapeurs du zinc produit par la réduction de l'oxyde de zinc par le charbon dans les cornues ou les moufles, les premiers produits de la distillation sont du cadmium et de l'oxyde de cadmium mêlés de zinc. Ces substances s'appellent des cadmies et renferment 2 à 11 p. 100 de cadmium en partie à l'état d'oxyde.

On les traite à part dans des cornues en terre ou mieux en tôle (parce que les vapeurs de cadmium traversent les matières terreuses) avec le quart de leur poids de charbon, et on chauffe au rouge vif, mais cependant le moins haut possible. Alors, le cadmium distille mêlé d'un peu de zinc.

On le purifie par plusieurs distillations semblables.

Mais, comme il importe que le cadmium ne renferme que des traces de zinc pour devenir malléable, on peut être entraîné à répéter plusieurs fois cette opération qui devient onéreuse. Alors, on a recours à un procédé par voie humide qui a l'avantage d'éliminer à la fois le zinc et le cuivre qui peut s'y trouver à l'état de traces. Il consiste à dissoudre le cadmium impur dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique étendu, à précipiter la solution par l'hydrogène sulfuré, à laver les sulfures formés, à les redissoudre dans l'acide chlorhydrique et enfin à précipiter la solution par le carbonate d'ammoniaque qui ne précipite que le cadmium exempt de cuivre et de zinc.

Le carbonate de cadmium est recueilli, lavé, séché et distillé avec du charbon. Le cadmium est coulé dans des lingotières.

D'après Borchers, la production du cadmium par la voie électro-chimique serait plus simple que celle du zinc, mais elle n'est pas pratiquée.

**Propriétés du cadmium.** — Le cadmium est un métal blanc dont l'éclat rappelle celui de l'étain.

Il est ductile, malléable plus que l'étain et graisse la lime; on peut l'obtenir en feuilles et en fils.

Sa densité varie de 8,2 à 8,69 s'il est forgé.

Il fond à 320° (Person), bout à 860° d'après Deville et Troost.

Demarçay a montré que le cadmium émet des vapeurs à la température ordinaire.

Sa densité de vapeur est 3,94 et correspond à son poids atomique. Ses vapeurs sont de couleur orangée et elles se condensent en cristaux octaédriques du système cubique.

Son spectre présente des propriétés curieuses étudiées par Grünwald (2).

Les vapeurs du cadmium provoquent des maux de tête et des nausées (3).

Chauffé à l'air, le cadmium brûle et se transforme en un oxyde CdO jaune brun.

(1) *Gilb. Ann.*, LXI, 95 et 113 ; LXVI, 276.
(2) Grunwald, *Mon. f. Chem.*, IX, 956.
(3) B. Wood, *Chem. News*, n° de septembre 1862, 135.

Il donne avec les métaux des alliages ductiles ou cassants selon que les métaux alliés sont le plomb, l'étain, l'argent, ou bien le cuivre, l'or et le platine. Avec le même métal, la malléabilité est très variable suivant les proportions (1).

Il est attaqué à froid avec dégagement d'hydrogène par les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique.

L'acide sulfureux en dissolution donne avec le cadmium un sulfite et un sulfure sans dégagement d'hydrogène.

C'est Regnault qui a montré que le cadmium en vapeur décompose l'eau au rouge avec dégagement d'hydrogène (2).

**Dosage du cadmium.** — Il est assez rare que l'on dose le cadmium dans un échantillon de ce métal pur, parce qu'il n'est pas employé seul à l'état métallique dans l'industrie, mais on détermine sa proportion dans le zinc commercial, qui en renferme ainsi que du plomb. Voici alors comment on opère :

Le morceau de zinc est mis dans un verre avec une quantité d'acide sulfurique étendu insuffisante pour le dissoudre en totalité.

Dans ces conditions, une certaine quantité de zinc se dissout et tous les métaux étrangers, plomb et cadmium, se précipitent au fond du vase et sur le zinc non dissous sous la forme d'une poudre facile à détacher et à recueillir sur un filtre. Le morceau de zinc est desséché et pesé, son poids sera à ajouter à celui du zinc dissous quand on l'aura déterminé.

La poudre des impuretés et le filtre qui les contient sont calcinés à température modérée, dissous dans l'acide nitrique, évaporés avec de l'acide sulfurique. On reprend par de l'eau acidulée et on filtre le précipité de sulfate de plomb que l'on calcine au rouge sombre et que l'on pèse.

La solution est en partie neutralisée avec du carbonate de soude, puis traitée par l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de cadmium précipité ainsi est recueilli, lavé avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et séché à 110°. Son poids multiplié par 0,777 donne le poids de cadmium cherché (3).

Max Muspratt a discuté les méthodes de dosage du cadmium à l'état d'oxyde ou de sulfure ou par voie électrolytique. A son avis, c'est le procédé électrolytique qui est le meilleur. Il faut opérer en solution étendue et employer l'acide sulfurique comme dissolvant (4).

**Usages du cadmium et de ses composés.** — C. Whitehead (5) a utilisé le cadmium pour l'essai des lingots d'or. Si l'on traite par l'acide nitrique un alliage d'or et d'argent, l'or retient toujours 2 à 3 p. 1000 d'argent ; mais si, à l'alliage d'or et d'argent, on combine du cadmium et que l'on traite ensuite par

(1) Ainsi l'alliage de 2 parties d'argent et 1 partie de cadmium est très malléable et très tenace, tandis que celui de 1 partie d'argent et 2 parties de cadmium est très cassant (Wood. *loc. cit.*).

(2) Regnault, *Ann. de chim. et de phys.* (2), LXII, 351.

(3) E. Fleurent, *Manuel d'analyse chimique, produits industriels et commerciaux*, p. 198. Paris, Carré et Naud, 1898.

(4) Max Muspratt, *The journ. of the Soc. of chem. Ind.*, n° du 31 mars 1894.

(5) C. Whitehead, *Journ. of the Franklin. Inst.*, CXXXII, 365.

l'acide azotique, l'or ne retiendra plus qu'une quantité impondérable d'argent.

Les alliages de cadmium utilisés sont : l'alliage de Wood, qui contient du plomb, de l'étain et du bismuth alliés au cadmium (2 parties de cadmium + 2 parties de plomb + 4 parties d'étain) et qui est plus fusible que l'alliage de Darcet; l'alliage fait avec 4 parties de cadmium + 4 parties d'étain + 15 parties de bismuth + 6 parties de plomb, qui fond à + 70°; l'alliage des clichés, contenant 50 parties de plomb + 36 parties d'étain + 22p,5 de cadmium, et divers amalgames remarquables par leur cohésion et leur malléabilité. Tels sont ceux qui contiennent poids égaux de mercure et de cadmium et celui renfermant 2 parties de mercure pour 1 partie de cadmium. L'amalgame qui contient 21,7 p. 100 de cadmium est, au contraire, dur et cassant.

Les dentistes se servent quelquefois d'un amalgame d'étain et de cadmium.

Parmi les composés du cadmium utilisés dans l'industrie, nous citerons :

Le *bromure* et l'*iodure* employés en photographie ; le *sulfure* qui forme l'une des belles couleurs jaunes appréciées en peinture et mêlée aux savons pour les colorer ; le chromate sert en peinture, sa couleur est jaune également. Il sert en pyrotechnie à faire les feux bleus.

# INDIUM In = 114

**État naturel.** — L'indium est le quatrième corps simple dont on est redevable à la méthode de recherches fondée sur l'analyse spectrale. Il paraît exister dans la plupart des blendes où il est uni au zinc, aussi est-il préférable de l'extraire du zinc lui-même qui en contient environ 0,1 p. 100. Hoppe-Seyler a constaté la présence de l'indium dans le wolfram de Zinroald et dans d'autres échantillons de wolfram où il est mélangé à des traces de zinc. Il y est contenu dans la proportion de 0,0228 p. 100.

D'après les dernières recherches de Richter, 100 kilogrammes de blende de Freiberg renferment 28 à 30 grammes d'indium. Denegri l'a signalé dans un minéral de Bergame et Lockyer dans l'atmosphère du soleil. Hartley et Ramage, dans 168 minéraux les plus différents examinés par eux, l'ont décelé trente fois. Atkinson l'a trouvé dans du wolfram de Zinnwald.

Historique. — L'indium a été découvert par Reich et Richter en 1863 dans les blendes de Freiberg. Ce métal s'est révélé par une belle raie indigo caractéristique qui a été la cause du nom qu'on lui a donné.

Les auteurs auxquels on doit le plus d'observations sur ce métal sont : Reich et Richter, Winkler et R. Meyer.

Pour retirer l'indium de la blende, Reich et Richter grillent le minerai, le lavent, l'attaquent par l'acide chlorhydrique et distillent le chlorure de zinc obtenu ; le chlorure d'indium est entraîné et c'est dans le distillat que l'indium a été décélé.

Weselsky traite la blende grillée et lavée par un mélange de 10 parties d'acide chlorhydrique et de 1 partie d'acide azotique, neutralise par du carbonate de soude et ajoute de l'hyposulfite de soude et du carbonate de baryte. Tout l'indium est précipité dans ces conditions. Winkler déconseille l'emploi de l'hyposulfite et emploie une méthode basée sur la précipitation de l'indium par le zinc. Kachler et Schrœtter traitent la blende par l'acide sulfurique et précipitent par le zinc.

Différentes méthodes ont été proposées par Winkler et Boettger pour retirer l'indium de zinc de Freiberg. R. Weber purifie l'oxyde d'indium en le transformant en acétate. Boettger a trouvé de l'indium dans les produits de condensation du grillage de la blende dans les cheminées de l'usine de Goslar. Ces dépôts en renferment environ 0,1 p. 100, et C.-J. Bayer a utilisé l'insolubilité du sulfite basique d'indium pour isoler ce métal du zinc où il est contenu. Stolba a retiré directement l'indium des blendes en les mélangeant avec 10 p. 100 de gypse ; il grille ce mélange, le dissout dans un acide et précipite le métal par le zinc.

**Préparation.** —Reich et Richter ont indiqué le procédé suivant d'extraction : la blende grillée et traitée par l'acide chlorhydrique ; on distille ensuite les chlorures de zinc et d'indium, on les lave avec un peu d'eau pour enlever la majeure partie de zinc et on traite le résidu acide et dissous dans l'eau par l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée est oxydée par l'acide azotique et précipitée par l'ammoniaque. Dans ce précipité se trouve tout l'indium mélangé d'un grand excès d'oxyde de fer et d'un peu de manganèse et de zinc. On le redissout dans l'acide acétique, on traite par l'hydrogène sulfuré qui précipite le sulfure d'indium avec le sulfure de zinc et un peu de fer et de manganèse.

Le tout est traité de nouveau par l'eau régale et additionné d'un excès d'ammoniaque dans lequel l'hydrate zincique est soluble, tandis que l'hydrate d'indium mélangé d'hydrate ferrique se précipite.

Pour séparer ces deux métaux, Reich et Richter opèrent par précipitations fractionnées à l'aide du carbonate de soude ou de l'ammoniaque. On peut aussi traiter les minerais directement par l'eau régale, enlever par l'hydrogène sulfuré le cuivre, le cadmium, etc., et précipiter la liqueur par un excès d'ammoniaque qui donne de l'hydrate d'indium ferrugineux que l'on purifie comme précédemment.

Winkler (1) a indiqué la marche suivante pour le traitement de la blende. Ce minerai grillé renferme beaucoup de sulfate de zinc, et presque tout l'indium est également à l'état de sulfate. Par un lavage à l'eau froide on dissout ces sulfates. Cette solution mise à chaud en présence de zinc grenaillé laisse déposer tout l'indium avec un peu de cuivre ou de cadmium que l'on sépare par l'hydrogène sulfuré ou l'ammoniaque.

Pour retirer l'indium du zinc de Freiberg, Winkler le traite par l'acide sulfurique étendu en quantité insuffisante pour le dissoudre totalement ; il reste après plusieurs semaines une masse spongieuse formée de plomb, cuivre, cadmium, arsenic, indium et zinc. 10 kilogrammes de zinc donnent 208 grammes de ce résidu qui contient $4^{gr},312$ d'indium. Différentes méthodes ont été proposées pour retirer l'indium de ce mélange. Dans l'une d'elles, on traite cette masse par l'acide sulfurique concentré, puis on chauffe au rouge jusqu'à expulsion d'excès d'acide, on reprend par l'eau, on précipite la solution par l'ammoniaque qui donne de l'hydrate d'indium renfermant de l'oxyde de fer et des traces de cadmium et de zinc. Dans une autre d'après Boettger, la masse noire qui reste après dissolution incomplète du zinc dans l'acide chlorhydrique est arrosée d'acide azotique de densité 1,2 et chauffée jusqu'à cessation de vapeurs intenses. On traite ensuite par l'acide sulfurique chaud et un grand excès d'eau. On filtre, on ajoute l'hydrogène sulfuré, puis de l'ammoniaque qui précipite des oxydes d'indium et de fer. On redissout dans l'acide sulfurique, et on plonge dans la solution des lames de zinc pur. L'indium se dépose sur le zinc en masses spongieuses.

La méthode suivante a été proposée comme très avantageuse pour séparer l'indium du fer. On évapore à sec la solution chlorhydrique du mélange des métaux additionnée d'une quantité équivalente de chlorure de sodium ; on

(1) Winkler, *J. Prakt. Chem.* (1), 95, 414, 1865.

reprend le résidu par beaucoup d'eau, on traite par l'hydrogène sulfuré qui précipite l'indium à l'état de sulfure. Après plusieurs opérations on a l'indium à peu près exempt de fer, mais il est très difficile de séparer totalement ces deux métaux.

C.-J. Bayer a indiqué une autre séparation : il dissout le zinc dans une quantité insuffisante d'acide chlorhydrique et laisse trente-six heures en contact. Le dépôt spongieux est dissous dans l'acide azotique et la solution évaporée avec de l'acide sulfurique. On reprend par l'eau, on ajoute un excès d'ammoniaque qui précipite les oxydes d'indium et de fer. Ce précipité est redissous dans le minimum d'acide chlorhydrique et mis à bouillir avec du bisulfite de sodium aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide sulfureux. L'indium est précipité à l'état de sulfite basique qu'on obtient exempt de fer par une nouvelle précipitation de sa solution chlorhydrique par le bisulfite de sodium.

Pour isoler l'indium à l'état métallique, il n'est pas avantageux d'opérer la réduction de l'oxyde par le charbon, la température nécessaire est trop voisine de celle de la volatilisation de l'indium. Les pertes seraient inévitables. Il vaut mieux réduire l'oxyde par l'hydrogène, au rouge sombre, et fondre le métal obtenu sous le cyanure de potassium. L'hydrogène brûle avec une belle flamme bleue, due au métal entraîné.

Winkler [*loc. cit.* (1), 102, 278, 1867] a indiqué le procédé suivant : on recouvre d'une couche de chlorure de sodium sec un mélange d'oxyde d'indium et de sodium coupé en petits morceaux et on chauffe graduellement jusqu'au rouge sombre. On traite le culot métallique par l'eau pour enlever le sodium et on fond le métal sous le cyanure de potassium. S'il reste du sodium, on l'enlève en plongeant le métal par fragments dans du carbonate de soude fondu ; le sodium se volatilise.

La réduction du chlorure d'indium par le sodium se fait avec explosion (Winkler).

**Propriétés physiques.** — L'indium possède à peu près l'éclat de l'argent. il est mou et ductile et n'a pas de tendance à cristalliser. Il fond à 176° (Winkler), est moins volatil que le zinc et le cadmium. D'après Ditte, il est volatil au rouge. La densité de l'indium métallique est, d'après Reich et Richter, égale, à 20°, à 7, 11-7, 147, lorsqu'il est en grains. Elle est égale à 7,277 lorsqu'il est battu en feuilles. Elle serait toujours 7,420 à 16°,8 d'après Winkler. Chauffé au chalumeau sur le charbon, il fond en présentant une surface brillante et en s'entourant d'un enduit jaune.

Son coefficient de dilatation est, entre 0° et 100°, égal à 0,0000459 (Fizeau. *C. R.*, 68, 1125, 1869).

L'indium est caractérisé au spectroscope par deux raies brillantes, l'une plus réfrangible que la raie Sr $\gamma$ ; l'autre moins brillante située dans le voisinage de K $\beta$ (Reich et Richter). La première, la raie bleue, correspond au n° 2523 de l'échelle de Kirchkoff ; la seconde, la violette, au n° 3265.8. Elles n'ont pas de correspondantes dans le spectre solaire (Kachler et Schroetter). Winkler a observé deux autres raies bleues, mais bien moins intenses. Wilde a aussi étudié le spectre de l'indium.

Son poids atomique rapporté à H. = 1 a été trouvé par Reich et Richter

égal à 37,07-37,19; des déterminations ont conduit Winkler au nombre 37,8 et finalement on admet maintenant le nombre 113,4 (voir plus loin).

**Propriétés chimiques.** — L'indium ne se ternit pas à l'air et ne décompose pas l'eau à la température ordinaire. Le zinc et le cadmium le déplacent à l'état métallique de ses solutions. Il se dissout dans les acides minéraux et la potasse ne l'attaque pas.

Les premiers travaux sur l'indium tendaient à faire comparer ce métal au zinc. En effet, les sels solubles d'indium précipitent par l'ammoniaque et la potasse, ils donnent un précipité blanc avec le sulfhydrate d'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré, ce dernier est insoluble dans l'acide acétique et soluble dans les acides minéraux. Cette manière de voir était confirmée par Reich et Richter qui déclaraient que ce métal ne formait pas d'aluns; mais les récents travaux de Chabrié et Rengade (*C. R.* 131-1300-1900; 132-472-1901; *Bull. Soc. chim.* 3-25-566-1901) ont démontré que l'indium se rapprochait des métaux à sesquioxyde et surtout de l'aluminium qui donne comme lui un oxyde soluble dans la potasse en excès. Roessler a décrit aussi le sulfate double d'indium et d'ammonium présentant la constitution des aluns $(SO^4)^4In^2(AzH^4)^2 + 24\,H^2O$; Chabrié et Rengade ont fait connaître les combinaisons du sulfate d'indium avec ceux du cœsium et du rubidium $SO^4Rb^2 + (SO^4)^3In^2 + 24\,H^2O$ et $SO^4Cs^2 + (SO^4)^3\,In^2 + 24\,H^2O$.

Ils ont aussi préparé l'acétylacétonate d'indium qui répond par sa composition à la formule $[(CH^3\text{-}CO)^2{=}CH]^3\,In$ et on sait, d'après les recherches de MM. Urbain et Debierne, que la cryoscopie assigne aux acétylacétonates des métaux capables de former des sesquioxydes, des formules dans lesquelles le métal est trivalent. Il est aussi digne de remarque que l'acétylacétonate d'indium si bien défini et si nettement cristallisé ne soit pas volatil et ne puisse servir à déterminer son atomicité. Ce dernier fait rapproche l'indium du fer et l'éloigne de l'aluminium dont l'acétylacétonate est volatil sans décomposition.

Chabrié et Rengade ont obtenu facilement un amalgame d'indium par l'union directe des deux métaux, ce qui établit une analogie entre l'indium et le zinc dont les considérations précédentes tendent à l'éloigner, car les métaux du groupe du fer ne donnent pas si aisément des amalgames (Moissan) (*C. R.* 88-180-1879).

**Caractères analytiques.** — Les sels d'indium colorent la flamme en violet. Calcinés au chalumeau sur le charbon, ils donnent avec le carbonate de soude un globule métallique entouré d'une auréole jaune. Les perles de borax et le sel de phosphore sont gris.

L'hydrogène sulfuré en solution faiblement acide ou acétique donne un sulfure jaune, l'ammoniaque un précipité d'hydrate insoluble dans un excès de réactif et le sulfure d'ammonium un sulfure. Le carbonate de baryum déplace complètement l'oxyde d'indium. Le cyanure de potassium produit un précipité blanc soluble dans un excès de réactif qui se reprécipite à l'ébullition. Le zinc et le cadmium déplacent l'indium à l'état métallique de ses solutions.

Pour séparer l'indium des autres métaux, on peut employer une des méthodes

suivies pour l'extraction ; la séparation du fer peut encore s'effectuer au moyen du cyanure de potassium qui redissout le cyanure d'indium précipité et donne de l'hydrate d'indium par ébullition.

La seule méthode proposée pour le dosage repose sur la facilité avec laquelle l'hydrate est précipité par l'ammoniaque et sur la transformation de cet hydrate en un oxyde stable à une température élevée. Meyer recommande de transformer d'abord cet oxyde en nitrate et de calciner ensuite ce dernier.

L'insolubilité de l'oxalate dans l'acide chlorhydrique et dans l'ammoniaque a été démontrée par A.-C. Huysse.

**Applications de l'indium.** — L'indium n'a encore été demandé aux industriels que pour des recherches scientifiques. Il importe donc pour eux de savoir extraire simplement le métal de ses minerais.

# GALLIUM Ga = 70

**État naturel.** — Le gallium se trouve mêlé au zinc dans un certain nombre de minéraux dont les principaux sont les blendes (Lecoq et Boisbaudran).

Les matières relativement riches en gallium sont : la blende noire de Bensberg (Rhin) (la mine de Lüdrich est un peu plus riche que celle d'Apfel), la blende jaune et transparente des Asturies qui contient du mercure, et la blende brune de Pierrefitte (vallée d'Argelès) un peu moins avantageuse que les précédentes. Les substances assez pauvres sont : le zinc en poudre et en grains (tuties) qu'on peut acheter chez les peintres en bâtiments qui, d'ailleurs, utilisent les produits provenant de la Vieille-Montagne et les cadmies de Corphalie.

Les matières très pauvres sont : les crasses de zinc provenant de la fabrication du sulfate de zinc (usine de Javel à Paris), la blende jaune légèrement brunâtre, opaque, de Mendesse (Gard), la blende brune de Suède, la blende noir brun de Schwarzenberg (Saxe), riche en indium, très pauvre en gallium, et la blende en bâtons de la Nouvelle-Montagne. Enfin, certaines substances essayées à ce point de vue par de Boisbaudran n'ont pas fourni traces de gallium. Ce sont : la blende rubanée de la Vieille-Montagne, les galènes de Pierrefitte et autres, les tuties de Corphalie ; le zinc laminé venant de la Vieille-Montagne, les calamines carbonatées de Sardaigne et celles du Gard, enfin les acides chlorhydrique et nitrique du commerce. Depuis Hartley et Ramage ont trouvé du gallium dans 168 échantillons de minéraux examinés par eux.

Historique. — Le gallium a été découvert le 27 août 1875 entre trois et quatre heures du soir, par Lecoq de Boisbaudran qui choisit pour le nouvel élément un nom qui rappelât son origine française. Un pli cacheté n° 29421 adressé à l'Académie des sciences, le 29 août, et ouvert le 20 septembre [*C. R.* 81-493-1875 et *An. ch. Ph.* (5)-10-136-1877], enregistre l'existence du nouvel élément dont l'individualité fut établie par Lecoq de Boisbaudran au moyen d'une suite d'expériences faites au laboratoire de Würtz, devant la section de chimie de l'Institut, dans la dernière semaine de septembre. Cette découverte résultait de recherches entreprises avant 1863 sur la classification des éléments et d'une manipulation portant 52 kilogrammes de blende de Pierrefitte et commencée en février 1874.

Avant ce résultat éclatant, les idées de Lecoq de Boisbaudran n'étaient guère connues que de deux chismistes : Dumas et Friedel.

C'est au laboratoire de Würtz, à la Faculté de médecine, que le traitement

en grand des minerais procurés à Lecoq de Boisbaudran par les Sociétés de la Vieille-Montagne, de la Nouvelle-Montagne et de la Corphalie, par Ch. Friedel et par Malgor, ingénieur de la Société l'Asturienne dont l'exploitation était à Pierrefitte, fut poursuivi.

En même temps, les Mémoires publiés à l'Institut sur l'alun ammoniacogallique et sur le gallium métallique solide, puis liquide (en surfusion) provenant de travaux faits sur les premiers milligrammes obtenus du nouvel élément, affirmaient son existence et mettaient en lumière l'habileté expérimentale du savant qui l'avait découvert.

**Préparation.** — Le gallium se trouvant dans les blendes renfermant, outre le zinc, des métaux comme le plomb, le cuivre, le cadmium, etc., la première partie de la préparation consiste à séparer tous ces métaux de la masse du zinc gallifère. La seconde série d'opérations a pour but de séparer le gallium de la plus grande quantité du zinc et la troisième à précipiter le gallium métallique à l'état de pureté.

Pour séparer les éléments étrangers, on attaque la blende par l'eau régale et l'on chauffe, mais on laisse toujours un peu de minerai en excès pour éviter la présence de l'acide nitrique libre dans la solution filtrée qui est alors réduite par le zinc. On filtre quand le plomb, le cuivre, le cadmium, etc., se sont précipités, mais que de l'hydrogène se dégage encore. Cette précaution a pour but d'éviter la précipitation de l'oxyde de gallium.

La liqueur décantée est mise à bouillir en présence d'un excès de zinc qui provoque un dépôt blanchâtre de sous-sels de zinc entraînant tout le gallium avec les oxydes d'aluminium et de chrome.

On dissout ce dépôt dans l'acide chlorhydrique faible et, après plusieurs précipitations par l'hydrogène sulfuré en présence d'acide acétique et d'acétate d'ammonium, on obtient un sulfure de zinc, renfermant tout le gallium. C'est la première partie de l'opération.

On enrichit le produit en gallium en le redissolvant dans l'acide chlorhydrique et en faisant une précipitation fractionnée au moyen de l'ammoniaque ou du carbonate de soude, ou même des carbonates de baryte ou de chaux. Ce sont les premiers dépôts qui sont les plus riches en gallium ; on suit leur enrichissement au spectroscope. Lorsque la raie Ga.$\alpha$. 417,0 n'est plus perceptible dans la solution, on cesse la précipitation.

L'oxyde de gallium impur est recueilli, dissous dans l'acide chlorhydrique auquel on ajoute un peu de sulfite de sodium, puis du carbonate de chaux. Le gallium est ainsi précipité avec du carbonate de chaux et une faible partie du zinc de la solution : on recommence plusieurs fois l'opération.

Le mélange d'oxyde de gallium et de carbonate de chaux est dissous dans l'acide chlorhydrique, saturé par de l'ammoniaque et mis à bouillir jusqu'à ce que la réaction soit nettement acide.

Le dépôt est alors traité par l'acide sulfurique qui chasse les dernières traces de chlore qui nuirait aux électrodes. Les sulfates sont sursaturés à chaud par de la potasse qui précipite les oxydes de fer et d'indium et laisse une solution qui sera traitée par l'électrolyse dans la troisième partie de la préparation.

Cette électrolyse est pratiquée au moyen de deux ou trois éléments de Bunsen

si l'on ne se propose que d'extraire quelques centigrammes de gallium. Il faut seulement avoir soin que la surface de la cathode soit six à dix fois plus grande que celle de l'anode.

Lecoq de Boisbaudran a trouvé avantageux de faire la précipitation non plus par le zinc, mais par le fer, parce que les métaux qui étaient précipités par le zinc, comme le plomb ou le cadmium, ne se précipitent plus avant le dépôt blanchâtre qui renferme le gallium.

Dans ce second procédé, la séparation des oxydes de chrome et d'aluminium ne se fait plus de la même manière. On peut prendre la solution chlorhydrique contenant le gallium, la saturer d'ammoniaque après y avoir ajouté de l'acide tartrique et un sel soluble de manganèse. L'hydrogène sulfuré, dans une semblable solution, donne un précipité de sulfure de manganèse contenant le gallium et pas d'alumine ni d'oxyde de chrome.

Le sulfure de manganèse gallifère est lavé, dissous dans l'acide chlorhydrique et mis à digérer à froid avec du carbonate de chaux. On continue ensuite comme dans le procédé décrit déjà.

Au lieu de traiter par un sel de manganèse la première solution chlorhydrique comprise contenant du gallium, on peut, si elle est très acide (25 p. 100 de son poids au moins d'acide concentré), lui ajouter du ferrocyanure de potassium qui précipite un mélange d'oxyde de fer et de gallium.

Jungfleisch a préparé à l'usine de Javel de grandes quantités de sulfate de zinc dont il a extrait le gallium.

**Propriétés physiques.** — Le gallium est un métal possédant la propriété de cristalliser très facilement, probablement dans le système du prisme droit à base carrée (Des Cloizeaux) ou dans le système clinorhombique. Il affecte souvent la forme d'octaèdres. Il est dur et cassant. Les faces des cristaux sont toujours légèrement courbes. Si on veut l'obtenir en lames minces, le mieux est de le couler entre deux plaques de verre chaud et de les refroidir ensuite par de l'eau glacée. Les lames ainsi préparées sont assez flexibles. Le point de fusion est 30°,15, et il est tout à fait remarquable que le métal une fois fondu conserve l'état liquide pendant des années malgré l'effet de l'abaissement de la température d'hivers rigoureux. La surfusion cesse au contact d'une trace du métal solide. La densité du métal solide relativement à l'eau considérée à la même température est de 5,96 à 24°,5, et celle du gallium liquide de 6,07 à la température de 24°,7. La chaleur spécifique est 0,0802 à l'état solide et 0,079 à l'état liquide; la chaleur de fusion a été trouvée égale à $19^{cal},11$. Le métal est assez dur et très peu volatil même au rouge blanc.

Le spectre du gallium, facile à étudier surtout au moyen de son chlorure, possède deux raies caractéristiques. La réaction la plus sensible est fournie en tirant une étincelle d'induction à la surface d'une solution du chlorure de gallium. Il faut que la distance interpolaire soit d'environ $1^{mm},5$ à 2 millimètres de longueur.

Le spectre se compose d'une bande correspondant à $\lambda = 500$ et s'étendant de la position 129,75 à 136,50 sur le micromètre de Lecoq de Boisbaudran, et de deux raies, l'une $\alpha$ correspondant à $\lambda = 417,0$ et à la division 193,72; l'autre $\beta$ correspondant à $\lambda = 403,1$ et à la division 208,90. Le spectre de fluo-

rescence que donne dans le vide l'oxyde de gallium contenant du chrome fournit une bande telle que $\lambda = 689,7$ à 689,8.

**Propriétés chimiques.** — Parmi les halogènes, le chlore attaque plus facilemen le gallium à froid que le brome; l'iode exige l'intervention de la chaleur au moins au début de l'opération.

L'action de l'oxygène pur et sec ne se manifeste avec netteté qu'à 260°. Le métal fondu et maintenu à 40° à l'air se recouvre d'une couche très mince d'oxyde. L'oxyde protège toujours le métal d'une oxydation plus complète même au rouge vif.

Conservé dans l'eau bouillie ou aérée, le gallium donne après fort longtemps (quatre ans et demi) de faibles quantités d'oxyde.

Le gallium est plus rapidement dissous par l'acide chlorhydrique lorsqu'il est solide que lorsqu'il est fondu, et l'acide nitrique l'attaque mieux à chaud qu'à froid.

L eau régale est son meillèur dissolvant, mais l'action n'est pas très rapide.

La potasse réagit en mettant de l'hydrogène en liberté.

Le gallium s'unit au rouge avec le platine et à 30° avec l'aluminium pour donner un alliage liquide. Si l'on chauffe, on peut fixer plus d'aluminium et avoir des alliages solides à température ordinaire.

Toutes ces combinaisons décomposent l'eau avec assez de violence ; il se forme du gallium, de l'oxyde d'aluminium et de l'hydrogène.

Lorsque, dans l'électrolyse de la solution de l'oxyde de gallium dans la potasse, on a laissé un peu d'oxyde de chrome, le chrome paraît s'allier au gallium, d'après Lecoq de Boisbaudran.

**Caractères analytiques.** — L'action de l'hydrogène sulfuré demande à être examinée en détail. Ce réactif ne précipite pas les solutions des sels de gallium. qu'elles soient acidifiées par les acides chlorhydrique, sulfurique ou acétique. ou qu'elles soient rendues alcalines par la potasse ou l'ammoniaque. Mais cela n'est vrai que si le gallium est le seul métal en dissolution. S'il est accompagné de zinc, d'argent, de cuivre, de manganèse, de fer ou d'arsenic, la précipitation de ces sulfures entraînera du gallium lorsque la solution sera alcaline ou acidifiée par l'acide acétique. Si la réaction fortement acide est due aux acides minéraux, les sulfures précipités n'entraînent pas de gallium.

On se rend compte de ce qui se produit alors par le sulfhydrate d'ammoniaque qui ne précipite le gallium qu'en présence des sels de métaux capables de donner des sulfures insolubles sous l'action de ce réactif.

La potasse précipite le gallium sous la forme de sesquioxyde soluble dans un excès du réactif, à moins cependant qu'il soit en présence de sels de calcium. de fer et d'indium dont les oxydes précipités entraînent de l'oxyde de gallium.

L'ammoniaque précipite à la manière de la potasse, mais l'excès du réactif ne redissout pas aussi nettement l'oxyde de gallium. Les carbonates alcalins agissent de la même façon.

Les carbonates de chaux et de baryte entraînent, mais incomplètement, le gallium en dissolution. Le ferrocyanure de potassium employé en solution très acide est capable de donner un précipité dans une solution ne contenant que

1/200 000 de gallium, mais il est nécessaire que le liquide renferme au moins le quart de son volume d'acide chlorhydrique concentré. Le précipité est coloré par du bleu de Prusse, ce qui conduit à éliminer le fer ultérieurement. Le ferricyanure ne donne rien.

Le zinc métallique ne précipite qu'à la condition que la liqueur soit alcaline. Alors, tout le gallium devient insoluble ; des flocons blancs de sesquioxyde de gallium flottent dans la liqueur à la surface du zinc et sans adhérer à ce métal.

La réaction a lieu de même et dans les mêmes conditions, avec le fer métallique, mais une longue ébullition peut être nécessaire.

Le cadmium métallique a une action analogue, mais la précipitation n'est jamais totale.

L'oxyde de cuivre sépare bien l'oxyde de gallium de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de fer. L'oxyde de cuivre employé pour cet usage doit être préparé par le glucose et le tartrate cupropotassique. Le gallium est extrêmement peu abondant et n'a pas d'applications.

# L'ALUMINIUM Al = 27,1

Historique. — Davy essaya sans succès d'électrolyser l'alumine et aussi de la traiter par le potassium en vapeur (1807). Œrstedt ne réussit pas mieux, en voulant décomposer le chlorure d'aluminium par l'amalgame de potassium (1824). Cette réaction ne se fait pas (Wœhler l'a montré).

Wœhler réussit en décomposant le chlorure par le potassium (1824). Il obtint une poudre grise impure, contenant du platine provenant du creuset et du potassium, ce qui le rendait infusible et capable de décomposer l'eau à 100°.

En 1854, Deville l'a isolé pur. Il voulait faire les sels de protoxyde d'aluminium. Il se procura d'abord une alumine presque pure, provenant d'un minerai des environs de Toulouse. Il en fit un chlorure double d'alumine et de sodium, qu'il réduisit par le sodium. Il obtint un culot de métal fondu, pesant 8 kilogrammes.

En 1859, il a donné la description des travaux faits à la Glacière (usine Rousseau frères), à Nanterre (usine de M. Morin) et à Javel. A la même époque environ, on essaya cette réaction à Salindres (MM. Merle et Usiglio). Le procédé de Deville fut utilisé avec quelques perfectionnements jusqu'en 1885, époque à laquelle M. Webster de Birmingham pouvait le vendre 150 francs le kilogramme.

En 1888, M. Castner appliqua son procédé à Birmingham ; il consistait à réduire le chlorure d'aluminium par le sodium. Depuis, les méthodes électrolytiques ont diminué de beaucoup le prix.

On a essayé de réduire l'alumine par le charbon sous l'influence de la chaleur ; on a échoué jusqu'au moment où l'on a employé le four électrique.

**Propriétés.** — L'aluminium est un métal blanc, éclatant, un peu bleuâtre, surtout s'il contient du fer ou du silicium. Sa densité est 2,5. Pour le métal laminé, elle est 2,67, soit à peu près la densité du verre. Le métal est dur comme l'argent ; s'il est écroui, il est dur comme le fer et alors il est élastique. Malléable comme l'or et l'argent, on peut en faire des feuilles et des fils fins, tenaces comme le zinc ou l'étain (entre les deux). S'il est écroui, il est tenace comme le cuivre écroui et 8 fois plus conducteur de l'électricité que le fer.

Si la conductibilité du cuivre = 100, celle de l'aluminium = 51,3. Si celle de l'argent est 100, celle de l'aluminium est 33,74. L'aluminium est faiblement magnétique ; sa chaleur spécifique est 0,2181. Il fond à 700°. Il est sonore comme le cristal.

Le soufre ne l'attaque qu'à une température très élevée ; il en est de même pour l'hydrogène sulfuré.

Le carbone ne s'y combine qu'à la chaleur du four électrique (Moissan) ; l'azote, le phosphore, l'arsenic ne l'attaquent pas.

Le chlore, le brome, l'iode, le bore et le silicium s'y combinent facilement.

L'acide nitrique n'a d'action qu'à l'ébullition et lentement ; il en est de même pour l'acide sulfurique.

L'acide chlorhydrique attaque bien, et mieux s'il est concentré.

La potasse, la soude, l'ammoniaque n'ont pas d'action avant le rouge, et les solutions alcalines le dissolvent bien, en donnant des aluminates avec dégagement d'hydrogène.

Les acides organiques tels que les acides acétique, tartrique, etc., attaquent peu, sauf en présence du sel marin.

Le nitre n'a d'action qu'à une température supérieure à celle de la fusion du métal. Alors, on a un nitrite et de l'oxygène se dégage et il se forme un aluminate de potassium. On fait cette opération dans un creuset de fer.

Les borates et les silicates donnent des aluminates et le bore et le silicium sont mis en liberté. On doit fondre de l'aluminium dans un creuset de chaux, car il réduit le creuset de terre et s'altère dans le creuset de graphite. On le coule dans des moules métalliques ou dans des moules de sable.

Pour souder l'aluminium on a pris (M. Christofle) le zinc et l'étain pur qui adhèrent fortement à l'aluminium.

Mais l'alliage de l'étain et de l'aluminium se dissocie en présence des éléments de l'air et tombe en poudre. Celui de zinc est cristallin et cassant.

M. Mourey, orfèvre de Paris, a eu un prix de la soudure pour l'aluminium, en donnant des soudures contenant de l'aluminium et du zinc avec ou sans cuivre. Ces soudures sont trop peu fusibles. Leur composition est $Al = 15^p$ ; $Zn = 85^p$ et : $Al = 9^p$ ; $Cu = 6^p$ ; $Zn = 85^p$.

Pour ce dernier, on fond d'abord le cuivre, on ajoute l'aluminium en trois ou quatre fois. On laisse un peu refroidir ; on ajoute le zinc en remuant avec une tige en fer. On couvre le tout avec un corps gras. On coule dans un moule enduit de benzène. Le fer à souder est en aluminium très pur.

On a proposé la soudure ordinaire à l'étain avec le chlorure d'argent comme fondant. Le résultat a été médiocre et l'opération est trop coûteuse.

J. Richards a donné d'abord la formule suivante :

| | |
|---|---|
| AL..... | 1 partie. |
| Sn à 10 p. 100 de Ph..... | 1 — |
| Zn..... | 8 parties. |
| Sn..... | 32 — |

soudure qui se liquate en donnant une partie plus fusible qui correspond à :

$$Sn^4Zn^3$$

qui a été prise comme soudure et qui réussit bien. Elle est employée en Allemagne, en Suisse et en Angleterre.

On peut dorer et argenter l'aluminium ; par les procédés galvaniques, cela réussit mal. On précipite une solution de chlorure d'or par la chaux. On redis-

sout le précipité formé par l'hyposulfite de soude. On trempe dans ce bain l'aluminium d'abord décapé, puis on lave avec de la potasse, puis avec de l'acide nitrique, enfin par de l'eau.

**Matières premières contenant de l'aluminium.** — Sauf les calcaires et les quartzites, presque toutes les roches contiennent de l'aluminium. Ce sont surtout les argiles (15 à 35 p. 100), la bauxite, la cryolithe, l'éméril et le corindon.

La *bauxite*, trouvée d'abord dans la localité des Baux près d'Arles, puis dans l'Hérault et l'Ariège, contient de 43,20 à 78,10 p. 100 d'alumine, avec du fer $Fe^2O^3 = 1$ à 25 p. 100 (en moyenne), de la silice, de 4 à 34,40 p. 100, de l'eau jusqu'à 15 p. 100 et du calcaire toujours en petite quantité. Elle ne se délaye pas par l'eau et s'attaque difficilement par l'acide chlorhydrique. Elle forme des masses pisolithiques.

La *cryolithe* a été découverte en 1795, par Schumacher et Abelgaard de Copenhague. Blanche, translucide, d'une dureté comprise entre celle du sel gemme et celle du spath ($CO^3Ca$), elle ressemble à de la glace. C'est un fluorure double d'aluminium et de sodium, contenant $Al = 13,07$ p. 100 ou $Al^2O^3 = 24,54$ p. 100.

Elle a été trouvée en abondance près de la mer et à une faible profondeur, sur un terrain appartenant au Danemark.

Le *corindon* est riche en alumine, il ne contient ni fer, ni silice, ni eau. Son gisement s'étend de Montréal à Mexico.

## MÉTALLURGIE DE L'ALUMINIUM

**1er Procédé.** — A Salindres (Gard), à la *Cie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue*, on employait le procédé Deville. On partait de la bauxite. Les opérations étaient les suivantes :

1° Préparation de l'aluminate de soude par la bauxite et le carbonate de soude calcinés, et repris par l'eau (le fer reste insoluble).

2° Précipitation de l'alumine par l'acide carbonique dans l'aluminate et lavage de l'alumine précipitée.

3° Préparation du mélange

$$Al^2O^3 + C + NaCl$$

et action du chlore pour avoir le chlorure double d'aluminium et de sodium.

4° Traitement du chlorure double par le sodium, pour avoir l'aluminium. M. Margottet a étudié ces diverses opérations.

*Préparation de l'aluminate de soude.* — La bauxite contenant 75 p. 100 d'alumine est pulvérisée à la machine. On chauffe 480 kilogrammes de bauxite avec 300 kilogrammes de carbonate de soude à 90° alcalimétriques, dans un four à réverbère. On brasse. La matière ne doit plus faire effervescence avec un acide lorsque la réaction est terminée (cinq à six heures).

On lessive à chaud et d'abord avec des *eaux faibles* qui ont servi à un épuisement précédent de l'aluminate par l'eau pure, ce qui donne des *eaux*

*fortes* dont on séparera l'alumine par le gaz carbonique, puis on lessive par de l'eau pure qui donnera des *eaux faibles* qui serviront à épuiser un nouvel aluminate neuf.

L'épuisement se fait dans un cylindre vertical au milieu duquel est une grille métallique sur laquelle est posée une toile grise servant de filtre qui est fixée par son pourtour à l'appareil. On met 500 kilogrammes d'aluminate sur la toile. On fait arriver les eaux faibles ; on chauffe par un jet de vapeur, après avoir fermé le couvercle.

Lorsque les eaux de lavage marquent plus de 3° ou 4° B., on les soutire comme eaux fortes; leur mélange marquera 12° Baumé. Au-dessous de 3° Baumé on les met de côté comme eaux faibles. On lessive à la fin avec de l'eau pure.

*Préparation de l'alumine.* — On met l'aluminate en solution dans des grandes barattes, contenant un agitateur mécanique et un double fond par lequel entre de la vapeur qui échauffe à 70° les 1200 litres de liquide.

Au-dessous de chaque baratte est une cuve pouvant recevoir le résultat de l'opération, c'est-à-dire l'alumine et le carbonate de soude. La solution est alors décantée, puis évaporée, pour régénérer le carbonate de soude qui servira à l'attaque de la bauxite.

Le dépôt d'alumine est mis dans une turbine qui chasse par lavage à l'eau pure la solution de carbonate de soude.

L'alumine ainsi préparée contient 47,5 p. 100 d'alumine, 50 p. 100 d'eau et 2,5 de carbonate de soude. Le gaz carbonique entre dans le jeu des trois barattes par la baratte qui a déjà reçu le plus de gaz carbonique. Lorsque la dernière n'absorbe plus tout le gaz reçu, on vide la première baratte que l'on charge de nouveau d'aluminate neuf et qui va devenir la troisième baratte, tandis que la deuxième va devenir la première, et que la troisième va devenir la deuxième, etc. Il faut cinq à six heures pour saturer le contenu d'une baratte.

L'acide carbonique est produit par des filets d'acide chlorhydrique tombant sur du calcaire contenu dans des bonbonnes en grès, puis on le lave en le faisant passer dans un laveur.

*Préparation du chlorure double.* — On fait des boulettes de la grosseur du poing avec le mélange :

$$Al^2O^3 + C + NaCl$$

que l'on agglomère avec de l'eau. On sèche à 150°, puis on calcine au rouge dans la cornue où passera le chlore.

La cornue est un cylindre en terre réfractaire avec une tubulure en bas par où arrivera le chlore, et une en haut par laquelle sortira le chlorure double et les gaz. Le couvercle est luté avec de l'argile, du fumier ou du crottin de cheval.

L'appareil récepteur est formé de pots de terre dont le couvercle percé de trous laisse les gaz passer pour aller à la cheminée de l'usine.

L'opération dure douze heures. La même cornue peut servir un mois.

Le chlorure produit est pur, sauf des traces de fer ; il se conserve bien dans des pots de terre.

*Réduction du chlorure double par le sodium.* — Il fallait avoir une

scorie plus légère que l'alumine. On y arrive avec les proportions suivantes : chlorure double = 100 kilogrammes, cryolithe = 45 kilogrammes, et sodium = 35 kilogrammes.

Le chlorure et la cryolithe sont pulvérisés, le sodium est coupé en morceaux de 1 à 2 centimètres cubes.

On fait trois parts du sodium et quatre parts du chlorure. On mêle les trois parts de sodium à trois parts du chlorure; la quatrième part du chlorure sera versée la dernière dans le four; elle ne contient pas de sodium. On a donc quatre portions à verser dans le four à reverbère dont la sole est inclinée à la partie antérieure pour permettre la coulée et dont la voûte est surbaissée. Le four est maintenu par des tiges de fer, car la secousse de la réaction est violente. On verse les parts préparées, comme je l'ai dit, dans ce four chauffé au rouge faible.

L'agitation dure une demi-heure, puis on brasse avec un ringard en fer, et, après trois heures, on coule :

1° Les scories légères, dans un wagonnet;

2° L'aluminium dans un cubilot en fonte chauffé, puis dans les moules en fonte rectangulaires;

3° La scorie lourde, contenant du sel marin, de la cryolithe et de l'aluminium en grains, dans un cubilot.

Une opération faite sur 100 kilogrammes de cryolithe donne $10^{kg},500$ d'aluminium livrable au commerce, revenant (en 1872) à 69 fr. 25 et vendu à cette époque 100 francs le kilogramme.

**2e Procédé.** — *Réduction de la cryolithe par le sodium.* Ce procédé, abandonné aujourd'hui, a marché à Amfreville-la-Mi-voie près de Rouen.

50 parties du mélange de cryolithe et des chlorures de sodium et de potassium (7p NaCl et 9p KCl) sont mêlés à 10 parties de sodium disposées par couches dans un creuset en terre à température de fusion. Le rendement est de 1/3. L'aluminium est pur. C'est le procédé de Wöhler. Avant lui, Deville faisait de même mais sans chlorure de potassium et avec un creuset de porcelaine. On agitait avec un tuyau de pipe. On avait un métal siliceux.

**3e Procédé.** — C'est celui de la Crown Metal Company.

En 1885 M. James Webster, à l'usine de Solihull près de Birmingham, prépara l'alumine par calcination de l'alun et du goudron suivie d'un lessivage. L'alumine insoluble était calcinée avec du charbon de bois et du sel marin, puis le mélange traité par le chlore et on avait un chlorure que l'on réduisait par le sodium. On a reproché à ce procédé sa trop grande analogie avec celui de Salindres.

**4e Procédé.** — M. *Maussier* a purifié l'aluminium en le chauffant avec de la fluorine et du charbon en présence des carbonates alcalins. Ceci lui enlève le silicium. Ensuite, il le chauffe avec du fer et du manganèse incandescents en présence de charbon ; enfin, il lui fait subir la liquation en le versant avec son fer et son manganèse dans des lingotières en charbon de bois.

Il a, paraît-il, obtenu ainsi un aluminium à peu près pur.

5° **Procédé**, de *Deville-Castner*. — C'était celui de l'Aluminium Company, dans ses usines de Oldbury près de Birmingham. C'est le procédé de Castner de New-York (1888) qui dérive de celui de Deville.

Il comprend quatre phases :

1° Production de sodium par le procédé Castner;

2° Production du chlore par le procédé Weldon ;

3° Production d'un chlorure d'aluminium et de sodium, par le procédé Castner ;

4° Réduction du chlorure double par le sodium.

M. Castner prépare le sodium par l'action d'un carbure de fer $FeC^2$ ou d'un mélange de fer et de carbone sur la soude caustique :

$$FeC^2 + 3\,NaOH = 3Na + Fe + CO + CO^2 + 3\,H$$

ou, comme le fer se retrouve métallique et qu'il se dégage 95 p. 100 d'hydrogène pour 5 p. 100 d'oxyde de carbone seulement, on a en somme :

$$3\,NaOH + C = CO^3Na^2 + 3\,H + Na.$$

On fait le mélange correspondant à $FeC^2$ en mélangeant et chauffant le sesquioxyde de fer avec du goudron de manière à avoir 70 de fer pour 30 de charbon. La réaction du carbure sur la soude se fait bien quand on a 10 parties de soude pour 2 p,25 de charbon et 4 p,75 de fer.

Les cornues en acier verticales ont 0m,46 de diamètre sur 0m,61 de hauteur. Elles servent deux cents fois. Elles contiennent 36 kilogrammes de mélange. Elles sont supportées par un piston hydraulique qui les appuie sur leurs couvercles portant un tube de dégagement qui communique avec un cylindre de 1 mètre de long sur 0m,12 de diamètre. Dans ce cylindre se trouve une ouverture par laquelle le sodium condensé s'écoule dans un réservoir plein de pétrole; à son extrémité, une ouverture pour les gaz qui brûlent en montrant la flamme du sodium est ménagée.

L'opération, réduction et distillation, dure une demi-heure; on abaisse alors les cornues et on enlève le résidu contenant :

| | |
|---|---|
| $CO^3Na^2$ | 77 |
| NaOH | 2 |
| Fe | 19 |
| C | 2 |
| | 100 |

Ce résidu était envoyé à l'usine de M. Chance pour faire de la soude. On recharge la cornue encore chaude. Tout cela prend dix minutes.

Il y a cinq cornues par four à opération. On a 3 kilogrammes de sodium par cornue.

250 kilogrammes de soude donnent 30 kilogrammes de sodium et 240 kilogrammes de carbonate de soude. On fait ainsi du sodium à 2 fr. 50 le kilogramme et de même pour le potassium à peu près. Suivant M. Kasmann, de Breslau, M. Castner arrive à 1 fr. 80.

L'acide chlorhydrique, qui avec le bioxyde de manganèse régénéré par le

procédé Weldon donnera le chlore, vient de l'usine Chance voisine au moyen d'un tuyau de gutta.

Le mélange d'alumine, de sel marin et de charbon est humecté, broyé et tamisé, moulé en cylindres, découpé en tronçons et séché par des chaleurs perdues ; puis, il subit l'action du chlore (62 heures).

$$Al^2O^3 + NaCl + 3C + 6Cl = 3CO + Al^2Cl^6NaCl.$$

La couleur est foncée si le fer, dont la proportion est 1/2 p. 100, est à l'état de $Fe^2Cl^6$, et pâle s'il est à l'état de $FeCl^2$. On obtenait avec un chlorure double ainsi préparé (et fort déliquescent) un aluminium contenant 5 p. 100 de fer. M. Castner (procédé secret) est arrivé à enlever tout le fer. Il en reste $\frac{1}{10\,000}$ seulement.

On raffine le chlorure double, on le fond et on le coule dans des lingotières. Il n'est presque pas déliquescent et blanc s'il est exempt de fer.

Pour faire l'aluminium on verse le mélange contenant du chlorure double avec moitié de son poids de cryolithe (comme fondant) et du sodium haché en copeaux sur la sole inclinée vers le trou de coulée. On maintient la température deux heures après avoir obtenu la fusion. L'aluminium s'écoule par un trou dans des moules placés à terre. La scorie s'écoule dans des wagonnets. On a un aluminium contenant 99,2 p. 100 d'aluminium avec 0,3 de silicium et 0,5 de fer. L'aluminium revenait, il y a dix ans environ, à 56 francs, puis à 37 fr. 50 par ce procédé.

**6e Procédé**, de l'*Alliance Aluminium Company*. — C'est le procédé Netto, à Wallsend, près Newcastle. On charge 90 kilogrammes de cryolithe avec 45 kilogrammes de sel marin et on les fond pendant une heure et demie. Puis on traite ce mélange par un tiers du poids de sodium nécessaire, selon la réaction :

$$6Na + Al^2F^6, 3NaF = 9NaF + Al^2 ;$$

alors, on précipite d'abord ainsi tout le fer, le silicium et un peu d'aluminium.

Ensuite, la masse fondue est versée dans un second convertisseur chauffé avant, dans lequel on verse un bloc de sodium de $2^{kg},25$ environ au moyen d'un plongeur manœuvré par deux hommes, masqués et gantés.

Il faut que la masse soit bien fluide mais pas trop chauffée pour qu'il n'y ait pas volatilisation et viscosité du bain.

Il faut éviter que le sodium ne fonde à la surface du bain ; il faut qu'il tombe au fond plus ou moins vite. La réaction est violente, il se forme des vapeurs blanches de fluorure de sodium, des flammes, etc.

Il faut que le sodium soit récemment fondu pour éviter la présence des carbures d'hydrogène (de l'huile) qui produiraient des explosions.

On fait basculer le convertisseur pour écouler les scories dans une poche en fer et l'aluminium dans une autre poche en fer. On a $4^{kg},5$ d'aluminium pour 18 kilogrammes de sodium. On brasse l'aluminium fondu et coulé avec un ringard de cuivre qui se recouvre de bronze d'aluminium. De même pour les scories dont tout l'aluminium vient sur le cuivre pour donner un bronze.

On régénère la cryolithe en chauffant le fluorure de sodium avec du sulfate d'alumine :

$$9\,NaF + Al^2(SO^4)^3 = 3\,SO^4Na^2 + Al^2F^6\,3\,NaF.$$

Pour faire par ce procédé une partie d'aluminium il faut, d'après le professeur Netto, 12 parties de cryolithe, 12 parties de sel marin et 3 parties de sodium.

Voyons comme on prépare le sodium dans cette usine de Wallsend :

On fait tomber de la soude caustique sur une masse de charbon de bois portée à l'incandescence dans une cornue de fonte portant deux ouvertures en haut :

1° Pour le filet de soude ;

2° Pour introduire le charbon ;

3° Pour le départ des vapeurs de sodium, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone.

Une ouverture en bas sur le côté, pour la coulée du carbonate de soude produit.

On a modifié le premier appareil.

Chaque cornue donne 38 à 42 kilogrammes de sodium en vingt-quatre heures.

Elle est formée de fonte revêtue d'argile (ou mieux de tôle forte entourée de maçonnerie).

Il faut pour 1 partie de Na, 10 parties NaOH + 1$^p$,2 de fonte de la cornue + 12 parties de coke pour chauffage + 1$^p$,5 de charbon réducteur.

7e **Procédé**, *Ludwig Graham* (de Hanovre). — Ici, l'on se passe en partie de cryolithe naturelle en chauffant du sulfate d'alumine avec de la fluorine ; on a du sulfate de chaux et un fluosulfate $Al^2SO^4F^4$ soluble et séparable du sulfate de chaux. Ce fluosulfate additionné de cryolithe, séché et chauffé, donne un fluorure d'aluminium qui avec du sodium donne de l'aluminium et du fluorure de sodium. Ce dernier avec le sulfate d'alumine produit une cryolithe artificielle très bon marché. On arriverait donc à se passer de cryolithe naturelle. Cette méthode ne paraît pas être utilisée beaucoup industriellement.

8° **Procédés divers.** — On ne peut pas réduire l'alumine par le charbon dans un four à gaz, quoiqu'on l'ait beaucoup essayé.

Knowles se proposait de décomposer le chlorure d'aluminium par un cyanure alcalin ; Gerhard voulait décomposer la cryolithe par l'hydrogène et Fleury par les carbures.

Petitjean, Cumenge, Niewerth pensaient réduire le sulfure, mais le sulfure d'aluminium produit par le sulfure de carbone, l'alumine et le charbon ne donne pas un bon rendement et il n'est guère économique à faire autrement. On a voulu réduire le chlorure double d'aluminium et de sodium par le zinc pour avoir un alliage $Al^2Zn$ d'où l'on volatiliserait le zinc, ou réduire le chlorure double par le laiton, par le plomb ou par le manganèse. Niewerth voulait réduire le fluorure par le ferro-silicium. Brin décomposerait le fluorure par le fer.

## Procédés électrolytiques.

Deville, en France, et Bunsen, en Allemagne, ont décomposé par la pile le chlorure double d'aluminium et de sodium fondu. Deville fondait 2 parties de chlorure d'aluminium avec 1 partie de sel marin à 200° dans un creuset de porcelaine; la combinaison est exothermique. Le creuset de porcelaine vernie était mis dans un creuset de terre et le tout chauffé le moins possible (juste pour fusion). Le couvercle portait une fente et un trou.

Dans la fente plongeait une lame de platine, électrode négative sur laquelle se déposait l'aluminium avec du sel marin. Dans le trou passait un vase poreux dans lequel se trouvait un cylindre en charbon sur lequel se dégageait le chlore et se déposait un peu de chlorure d'aluminium. On évitait le dégagement de ce dernier en vapeurs blanches en jetant un peu de sel en poudre dans le vase poreux.

Le chlorure double fondu est versé à niveau égal dans le creuset verni et dans le vase poreux.

L'aluminium avec le chlorure de sodium détaché du platine est fondu, lavé, puis fondu de nouveau sous une couche de chlorure double.

Ce procédé a été utilisé dans l'industrie allemande par M. Grætzel à Hemelingen près Brême. Il l'a modifié. Le creuset est en aluminium et sert d'électrode négative; l'électrode positive est faite d'alumine et de charbon de cornue liés par du goudron et placée dans un vase cylindrique portant un tube laissant dégager le chlore. Le bain est formé de chlorure double associé à du fluorure double.

On a proposé un bain de chlorure double d'aluminium et d'ammonium et aussi une solution d'aluminate de sodium chauffée. L'électrode était alors en cuivre et on avait un alliage que l'on détruisait en le distillant. Cela n'a pas été satisfaisant. Christofle, cependant, l'a fait pour recouvrir des objets en cuivre d'une couche d'aluminium. Par l'arc voltaïque, la réduction des minerais d'aluminium a présenté des difficultés.

1° **Procédé Cowles** (de Cleveland, États-Unis). — Le procédé industriel le plus ancien pour apporter par l'arc voltaïque une quantité de chaleur assez grande pour que l'alumine soit réductible par le charbon est celui de MM. Cowles et Mabery. Il a été monté à Lockport aux États-Unis, puis en 1890 en Angleterre, à Milton. Je décrirai ce qu'on a fait à Milton. On a établi une machine dynamo de 500 chevaux devant fournir un courant de 5000 à 6000 ampères et de 50 à 60 volts.

La force motrice était fournie par une chaudière Babcok et Wilcox correspondant à 600 chevaux et par une machine à vapeur Compound de 600 chevaux, réglée à 76 tours, avec volant du poids de 20 tonnes, reliée à la dynamo par 18 cordes. De la dynamo, le courant est conduit par des barres de cuivre à un coupe-circuit (qui fond lorsque l'intensité $= 8000^{amp}$), puis aux fourneaux.

Les fourneaux ont, à l'intérieur, les dimensions suivantes : $1^m,50 \times 0^m,50 \times 0^m,90$.

Les électrodes sont en carbone; elles passent par des tuyaux en fonte. Il y

a douze fourneaux, six pour les alliages de cuivre et d'aluminium et six pour le ferro-aluminium.

Chaque électrode se compose de neuf crayons de carbone de 56 millimètres de diamètre. Chaque crayon pèse 9 kilogrammes. On a fait aussi à Milton des crayons de 71 millimètres pesant 15 kilogrammes. Alors l'électrode en contient cinq. Les électrodes peuvent être éloignées ou rapprochées.

Les fourneaux sont en briques. Ils contiennent une sorte de forme en tôle de fer qui soutient le mélange à traiter. Dans l'espace compris entre les briques et la tôle on établit un garnissage fait de charbon de bois de chêne broyé et traité antérieurement par un lait de chaux, puis séché, afin que chaque petit charbon soit recouvert de chaux.

La charge à traiter est mise dans la forme en tôle; elle se compose du minerai qui ici est de l'alumine et des morceaux de charbon de bois. Si on veut faire un alliage, on ajoute le métal à allier en tournure ou en grains. On recouvre de charbon de bois, puis d'un couvercle luté et percé d'un trou pour les gaz.

On commence avec 3000 ampères pour arriver à 5000 ampères après une demi-heure. L'opération dure une heure et demie. De l'oxyde de carbone et un peu d'azote, et des hydrocarbures se dégagent. On peut établir un fourneau avec un trou de coulée.

L'énergie dépensée correspond à 18 chevaux-heure par 450 grammes d'aluminium contenu dans l'alliage que l'on refond avec de la fluorine dans un four à réverbère. Il y a réduction de l'alumine par le charbon, et le métal allié a servi à empêcher l'aluminium libre de se combiner avec le charbon en s'emparant de cet aluminium. Il n'y a pas décomposition électrolytique de l'alumine ou du sel d'alumine formant le minerai, puisque le résultat est le même avec des courants alternatifs.

Ainsi, on a pris un fourneau de $1^m,20 \times 0^m,30 \times 0^m,60$ avec un courant de 900 ampères et une force électrolytique de 50 volts avec 11 000 alternatives par minute. Après une heure et demie on a eu du bronze à 4 p. 100 identique à celui obtenu avec les courants continus.

Les scories sont formées de : $Al^2O^3 = 90$ p. 100, $SiO^2 = 2$ p. 100, $Fe^2O^3 = 4$ p. 100, $CaO = 3,9$ p. 100 et $P = 0,10$ p. 100.

L'usine Milton produisait, en 1891, de l'aluminium allié au cuivre et au fer dans la proportion de 1,25 à 11 p. 100 et du ferro-aluminium à 10 p. 100.

**2° Procédé Héroult.** — Deux usines mettent ce procédé en pratique, l'une à Laufen-Neuhausen (chute du Rhin, près Schaffouse); l'autre à Froges. La première est exploitée par la Société métallurgique suisse transformée en 1888 en *Société anonyme pour l'industrie de l'aluminium*. La deuxième est exploitée par la Société électro-métallurgique française. Cette dernière, en 1891, faisait 400 kilogrammes d'aluminium métallique par jour allié à divers métaux pour donner quatre tonnes d'alliage. Elle utilisait alors une chute de 180 mètres de haut et de 500 litres de débit à la seconde, soit environ 900 chevaux. Des turbines à axe horizontal actionnaient les dynamos, donnant chacune un courant 6000 ampères et 25 à 30 volts.

En plus de son usine contenant les turbines, dynamos et creusets (premier

bâtiment) et aussi les appareils de deuxième fusion (deuxième bâtiment et de la travée contenant les machines-outils, il y a en aval une usine pour le laminage et le tréfilage.

Dans ce procédé, l'aluminium est produit par le courant sur l'alumine, mais ici il y a électrolyse de l'alumine fondue grâce à la chaleur produite par la résistance de l'alumine au passage du courant. La cathode est formée d'aluminium fondu se formant au fond du creuset de charbon contenu dans une boîte en fonte sur laquelle sont serrés de gros câbles de cuivre comme conducteurs (fig. 97). L'anode est constituée par un peigne formé d'un faisceau de plaques en charbon.

L'alumine est décomposée par le courant en métal qui se rassemble au fond et peut s'écouler par un trou de coulée fermé par un tampon que l'on retire, et en oxygène qui brûle l'anode en charbon en donnant de l'oxyde de carbone qui part. Alors l'anode s'use et il faut baisser l'électrode en charbon afin que son niveau horizontal inférieur reste le même. Cette électrode est donc mobile verticalement et elle doit être séparée de l'aluminium fondu seulement par 3 millimètres de distance. Pratiquement, 1 kilogramme de charbon donne 1 kilogramme d'aluminium.

Par un trou du couvercle de l'appareil s'en va l'oxyde de carbone ; par un autre on introduit l'alumine seule ou avec le métal à allier. Si on veut faire de l'aluminium seul sans alliage, on modifie un peu l'appareil : le pôle négatif est formé par une électrode en métal isolé et introduit dans le fond du creuset.

On a de l'aluminium à 99 p. 100. Lorsqu'il est moins pur que 97,5 p. 100, on doit changer le creuset parce que cela montre que le métal s'est chargé d'impuretés.

On prend comme minerai de l'alumine exempte de silice. Si on veut faire du ferro-aluminium, on peut prendre une bauxite d'excellente qualité.

L'usine de Neuhausen faisait, en 1891, 300 kilogrammes d'aluminium pur par jour ou 3000 kilogrammes de bronze. M. Héroult pouvait déjà à cette époque faire de l'aluminium à 30 francs et même 20 francs le kilogramme.

3° **Procédé Adolphe Minet.** — Ce procédé était exploité à Creil par MM. Bernard frères.

Le bain était formé de 30 à 40 p. 100 de fluorure double d'aluminium et de sodium et de 60 à 70 p. 100 de sel marin. L'aluminium va à la cathode, et le fluor se dégage au pôle positif; c'est le fluorure d'aluminium qui est électrolysé. On maintient la température et la composition du bain constantes.

D'après la quantité de chaleur de formation du fluorure, il faut $3^{volts},5$ pour le décomposer. On opère sous 5 volts. D'après la loi de Faraday il doit se déposer 34 grammes d'aluminium pour 100 ampères pendant une heure. Mais on n'a guère que les cinq sixièmes de la théorie.

Les calculs montrent que pour 100 kilogrammes d'aluminium produit par journée de vingt heures de travail, il faut une force motrice de 200 chevaux.

Pour régénérer le bain, on ajoute du fluorure d'aluminium à mesure que le courant décompose celui mis avant. Il faut 3 kilogrammes environ de fluorure pour avoir 1 kilogramme de métal, mais il n'en faut que la moitié de la théorie

en pratique parce que le fluor dégagé est absorbé par de l'alumine ou de la bauxite ajoutée pendant l'opération.

On dépense, pour avoir 1 kilogramme de métal, $1^{kg},50$ de fluorure et 2 kilogrammes d'alumine. Le sel marin est ajouté pour maintenir le niveau des bains constants.

Lorsque l'on veut avoir le métal pur, on prend une cathode en charbon aggloméré. Si on veut un alliage, on prend une cathode et une cuve du métal que l'on veut allier.

Il y avait à Creil 25 cuves pour aluminium pur, et 18 pour aluminium destiné aux alliages, ce qui permettait de faire en tout, par jour, 100 kilogrammes d'aluminium (1).

**Remarques sur les procédés électro-chimiques.** — Les seuls procédés en usage aujourd'hui sont ceux de Héroult en Europe et de Hall en Amérique (procédés identiques).

Le pisé de charbon forme la cathode, l'anode cylindrique est en charbon aussi. L'aluminium plus dense que le bain salin se dépose au fond. On marche avec 6000 ampères et 20 volts. Ces cuves peuvent servir trois mois.

Le bain est formé d'alumine, de cryolithe, de fluorine ou de sel marin; il y a des impuretés qui sont de l'oxyde de fer et de la silice. Quand l'action du courant commence, il décompose d'abord les éléments combinés avec le moindre dégagement de chaleur dans l'ordre suivant :

$Fe^2O^3$, $\frac{3}{2}SiO^2$, $Al^2O^3$, $Al^2F^6$, 6 NaF, 3 $CaF^2$, quantités respectivement équivalentes au point de vue électro-chimique.

Donc on aura du fer et du silicium dans le premier aluminium produit et on pourra toujours éviter le sodium et le calcium. On n'aura de l'aluminium pur qu'après les premiers moments et si les électrodes n'apportent ni oxyde de fer ni silice.

Pour rendre au bain l'aluminium qui s'en sépare, il faut ajouter tout le temps de l'alumine, la cryolithe ne s'use guère.

Il se forme dans la réaction : $Al^2O^3 = Al^2 + 3O$.

L'oxygène donne de l'oxyde de carbone avec l'anode.

En 1892, Froges fournissait de l'aluminium renfermant 5 p. 100 d'impuretés pour le premier bateau fluvial l'*Étienne*.

En 1893, Neuhausen fournissait des bidons dont l'aluminium titrait 96,12 p. 100 (le reste était formé de fer, de silicium, de carbone).

En 1895, Pittsburg donnait un métal à 98,82 p. 100 d'aluminium (également analysé par M. Moissan). La Commission militaire a exigé un aluminium de plus en plus pur, c'est-à-dire moins attaquable, car le métal uni forme un couple électrique avec l'aluminium.

A présent, la *Compagnie des Produits chimiques d'Alais* et la *Société électro-métallurgique française* donnent un métal à 99,5 et peuvent arriver à 99,8.

Le prix a varié de 56 francs le kilogramme en 1889 à 3,50 en 1900. A 90

(1) Sur ce procédé et sur les précédents, voir KNAB, *loc. cit.*

p. 100 d'aluminium on peut arriver à 2 francs le kilogramme et il peut servir pour la soudure des tubes d'après la méthode Goldschmidt que nous examinerons plus loin.

La cryolithe consommée est celle de Iviglut au Groënland. Comme elle ne sert plus pour la soude à la cryolithe, elle est seulement triée par l'usine d'Œresung (danoise) pour enlever le fer spathique, la galène, la blende, la pyrite de cuivre, le quartz, etc. Elle sert à la fabrication du verre opale et de l'émail. Si on lui enlève soigneusement sa silice, alors seulement elle sert pour l'électro-chimie de l'aluminium.

**Sur la réduction de l'alumine considérée au point de vue thermochimique.** — Je crois intéressant de résumer les points principaux d'un important travail de J.-W. Richards (Voir *Mon. Sc.*) sur cette réduction.

L'auteur fait certaines remarques qui complètent le principe du travail maximum. Ce sont :

1° La réduction d'un oxyde (réaction endothermique) nécessite parfois la présence d'un excès d'agent réducteur ;

2° Si l'un des produits possibles d'une réaction se trouve dans des conditions physiques telles qu'il puisse être éliminé rapidement du milieu où se fait la réduction, sa formation sera facilitée et accélérée ;

3° Si l'on mélange deux solutions et qu'un produit insoluble puisse se faire, il se fera même s'il est endothermique, mais la solution se refroidira (ce sera elle qui fournira la chaleur) ;

4° Si deux liquides ou une solution et un liquide peuvent donner un gaz, ils le donneront même si la réaction est endothermique, parce que le gaz se dégageant toute réaction inverse est impossible. De plus, l'auteur insiste sur la température critique au-dessous de laquelle, pour une pression donnée, une réaction n'a pas lieu. Ainsi la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène exige 555° C., et celle de l'oxyde de carbone avec l'oxygène exige au moins 655° C.

Il rappelle que Baille et Féry ont évalué la chaleur de formation de l'alumine en montrant que :

$$Al^2Hg^3 + 3O = Al^2O^3 + Hg^3 + 392600^{cal},$$

dont il faut déduire la très faible quantité de chaleur de formation de $Al^2Hg^3$ pour avoir celle de $Al^2 + O^3 = Al^2O^3$ qui se trouve donc voisine du nombre précédent.

Baille et Féry ont trouvé aussi que :

$$Al^2O^3 + 3H^2O = Al^2(OH)^6 + 3000^{cal}.$$

M. Berthelot avait trouvé $391\,600^{cal}$ pour l'alumine hydratée, ce qui donnerait pour l'alumine anhydre :

$$391\,600^{cal} - 3000^{cal} = 388\,600^{cal}.$$

Mais ce chiffre est basé sur l'oxydation de l'aluminium solide. Pour le comparer aux résultats de Baille et Féry il faut lui ajouter la chaleur

latente de 54 kilogrammes d'aluminium, soit 3 550 calories, ce qui donne

$$392\,150^{cal}.$$

Il ressort de ces nombres concordants qu'il est difficile de réduire de l'alumine.

Le sodium lui-même dégage moins de chaleur avec l'oxygène; car on a

$$3\,Na^2 + 3\,O = 3\,Na^2O + 299\,280^{cal}.$$

Mais si l'oxyde d'aluminium est difficile à réduire par le sodium, il sera plus facile d'y arriver par le charbon et le chlore.

$$Al^2O^3 + 3\,C + 6\,Cl = \underbrace{2\,AlCl^3}_{325\,510^c.} + \underbrace{3\,CO}_{88\,200^c.}$$

$$413\,710^{cal}.$$

Or : 413 710 — 392 600 est positif = 21 110.

Le soufre avec ou sans carbone ne peut réduire l'alumine, mais le sulfure de carbone endothermique (qui dégage 29 000 calories en se décomposant) décomposera l'alumine au rouge blanc :

$$Al^2O^3 + 3\,CS^2 = Al^2S^3 + 3\,COS$$

et le composé COS a une chaleur de formation supérieure à CO; d'ailleurs la réaction exige le rouge blanc, sans quoi elle est encore en déficit au point de vue calorimétrique.

Le fluor donnerait une réaction exothermique :

$$Al^2O^3 + 6\,F = 2\,AlF^3 + 3\,O + 162\,950^{cal},$$

et aussi avec l'acide fluorhydrique, on aurait :

$$Al^2O^3 + 6\,HF = 2\,AlF^3 + 3\,H^2O + 114\,550^{cal}.$$

*Réduction directe.* — Richards rappelle que 1 volt correspond à 23 000 calories et il calcule que la réduction de l'alumine par le charbon doit se faire à une température de 1 940°, et il le vérifie en faisant la réaction dans un four de Pensylvanie, dont la température est inférieure mais presque égale à 2 000°. Au four électrique il n'y a pas électrolyse, puisque si l'on opère avec un courant alternatif on réussit aussi. C'est donc seulement à cause des 3 000°. L'auteur croit qu'avec l'acétylène on réduirait à 1 870°.

**Préparation spéciale de l'alumine.** — Dans le procédé de Bayer à l'usine de Larne Harbour, on emploie un minerai contenant :

56 p. 100 $Al^2O^3$, 3 p. 100 $Fe^2O^3$, 12 p. 100 $SiO^2$, 3 p. 100 $TiO^2$, et 26 p. 100 $H^2O$; c'est la bauxite de County Antrim.

On broie d'abord et on verse par une trémie dans un cylindre. On calcine modérément dans ce cylindre en fer mesurant 11 mètres de long sur 1 mètre environ de diamètre et tournant autour de son axe un peu incliné pour que la matière glisse d'un bout à l'autre en se calcinant. Le foyer est au-dessous.

Puis la matière va en se refroidissant dans un autre cylindre semblable mais incliné en sens inverse. Elle est alors tamisée puis traitée par une solution de soude de densité d = 1,45.

On met 3 tonnes de soude par opération dans une chaudière chauffée par des jets de vapeur.

On étend pour amener la densité à 1,23; on filtre au filtre-presse; l'oxyde de fer reste sur les toiles. On fait passer la solution à travers la sciure de bois mise dans des cuves doublées de plomb de $3^m,33$ de long, de 2 mètres de large et 1 mètre de profondeur. Le fond est soutenu par un tamis de $\frac{3}{8}$ de centimètre de maille.

La solution d'aluminate est décomposée non pas par l'acide carbonique qui donnerait du carbonate de soude, mais par l'hydrate d'alumine mis en réserve dans une opération précédente. Il se produit de l'hydrate d'alumine cristallisé, insoluble, et il reste en solution une molécule d'alumine pour 6 molécules de soude. Cette solution sert pour l'attaque de la bauxite. On agite le mélange plus de trente-six heures. On filtre. On concentre jusqu'à la densité 1,45 les liqueurs faibles ou fortes qui rentrent dans la fabrication, et on calcine l'alumine précipitée, puis on l'étale sur la dalle froide.

Les usines françaises prennent la bauxite de Villeyrac (Hérault); elle est très riche et répandue sur 9 kilomètres de long. On distingue trois qualités triées à la main : 1° la bauxité blanche, $Al^2O^3 = 75,70$ p. 100; 2° la rose, $Al^2O^3 = 52,50$ p. 100; 3° la rouge, $Al^2O^3 = 35,30$ p. 100.

La *Compagnie d'Alais* fabrique l'alumine à Salindres (Gard).

La *Société électro-métallurgique française* fabrique l'alumine à Gardanne (Bouches-du-Rhône).

Les Français prennent aussi un peu d'alumine étrangère, quoique l'importation en 1899 soit tombée à $0^t,2$, soit 100 francs après avoir été de $434^t,3$, soit 260 582 francs en 1894.

L'exportation de l'aluminium a été maxima en 1896; elle correspondait a 792 600 kilogrammes d'une valeur de 3 566 700 francs.

On cherche actuellement à faire du sulfure d'aluminium qui est décomposable par le courant.

La *British aluminium* prend la bauxite de la riche mine de Glenravel (Irlande) et la traite à Larne près de la mer, par le procédé Bayer.

La *Pittsburg Company* au Niagara utilise la bauxite de la *Georgia Bauxite Company*; elle est envoyée à l'usine de Pensylvania Salt Company à Natrona, où on la transforme en oxyde d'aluminium et en cryolithe artificielle dont le mélange sert pour l'électro-chimie de l'aluminium.

**Centres de production de l'aluminium.** — De 1889 à 1900 l'aluminium est passé dans la classe des métaux communs.

On voyait en 1900 à l'exposition centennale de la classe 87, le premier lingot d'aluminium forgé par Deville, et préparé à l'usine de Javelle en 1855 et le premier lingot de bronze d'aluminium obtenu par Debray en 1857.

On voyait aussi le premier et le dernier lingot coulés à Salindres (1859-1889), par le procédé Deville. La Société de Salindres s'appela Société Merle et C^ie,

puis Péchinez et C^ie^, puis Compagnie des Produits chimiques d'Alais.

On voyait enfin des engrenages en bronze d'aluminium employés à Salindres autrefois pour les cylindres à sodium.

On voyait la tige d'aluminium préparée par M. Minet en 1887 à Paris, rue du Moulin-Joli, par électrolyse, et un lingot coulé en 1892 à l'usine Saint-Michel-de-Maurienne par le même auteur dont le procédé est à présent abandonné. Il ne contenait que 0,27 p. 100 de fer.

Actuellement, les usines fabriquant l'aluminium sont ainsi réparties :

*France.* — Deux usines : 1° Société électro-métallurgique française (de Froges), dont les usines sont à La Praz-sur-Arc (Savoie) et à Froges (Isère).

La puissance disponible des chutes était pour La Praz de 10 000 chevaux en 1899 et de 13 500 chevaux en 1900.

2° La Compagnie des Produits chimiques d'Alais et de la Camargue (ancienne Société Péchinez), dont l'usine électrolytique est à Saint-Michel-de-Maurienne. 3 000 chevaux en 1899 et 3 000 chevaux en 1900. Ces nombres sont ceux du rapport de M. Coignet.

*Suisse.* — 1° La Société *Aluminium Industrie Actien Gesellschaft*, dont l'usine est à Neuhausen, utilise la chute du Rhin. Elle consacre 4 500 chevaux à la préparation de l'aluminium.

2° La Société de Griesheim sous le nom de *Aluminium und Magnesium Fabrik*, à Hemelingen. Elle n'a encore fait que du magnésium (par le procédé Gratzel).

*Angleterre.* — Une seule Société, la *British Aluminium Company*, dont le siège est à Londres et l'usine en Écosse, à Foyers (1897), utilise 2 000 chevaux sur les 5 000 qu'elle possède.

L'alumine pure est fabriquée dans l'usine de Larne (comté d'Antrim, en Irlande), près des gisements de bauxite.

*États-Unis.* — Deux fabriques : 1° La *Pittsburg Reduction Company* qui dispose, à Pittsburg, de 2 500 chevaux fournis par les gaz envoyés de la région du pétrole.

2° La *New Kensington and Niagara Falls* qui a 1 900 chevaux aux chutes de Niagara et 2 500 chevaux fournis par le charbon. Elle ne fabrique même plus. Elle travaille le métal fait par la précédente.

La Société *Cowles Electric Smelting and aluminium Company* ne fait plus que du carbure de calcium.

La production de l'aluminium serait, d'après Borchers (avec quelques inexactitudes inévitables) :

| | | |
|---|---|---|
| France | 6 120 tonnes. | Nombres relatifs à l'année 1900. |
| États-Unis | 3 000 — | |
| Angleterre | 1 000 — | |
| Suisse | 810 — | |

M. Kershaw donne des nombres plus petits et ne classe la France que troisième, ce qui paraît peu justifié d'après le nombre de chevaux disponibles des usines.

En 1886, il y avait trois ouvriers à Salindres pour l'aluminium. Maintenant 4 000 personnes sont occupées au travail de ce métal ; 2 500 tonnes de ce métal servent dans les aciéries, soit presque la moitié de la production annuelle mondiale actuelle.

Les bénéfices sont de 5 millions pour un capital engagé de 36 millions de francs.

L'ensemble de la force totale électromotrice utilisée en 1900 par les industries métallurgiques était de 204 000 chevaux.

En 1889 c'était 2 000 chevaux, soit 100 fois moins.

## Applications de l'aluminium.

Ses qualités sont dues à sa légèreté, à sa belle couleur, à son inoxydabilité à l'air, à sa résistance à l'hydrogène sulfuré, à sa non-toxicité, à sa facilité à être travaillé, à la résistance de ses alliages et à son manque d'odeur. S'il était moins cher on l'emploierait pour les objets de parure, les bijoux, les médailles, les lorgnettes, les pince-nez, les fourreaux de sabres, les poignées d'épée, les dentelles en fils, les instruments de physique, les ustensiles de cuisine, la quincaillerie, l'orfèvrerie, la serrurerie, l'amélioration de l'étain (dont l'Angleterre use plus de 16 000 tonnes par an), les cloches, les sonnettes, les sifflets, les cordes de pianos, les canons, les plaques de blindage, les pièces des machines de navires, les locomotives, les balles et boulets, la distillerie, la sucrerie, les aérostats, les monnaies, car il est quatre fois plus léger que l'argent. Donc, il ne peut être confondu avec lui et il est inaltérable à l'air.

L'une de ses principales applications est due au procédé Goldschmidt pour la préparation des métaux.

**Emploi de l'aluminium pour la préparation des métaux et des alliages.** — C'est le procédé Goldschmidt qui sert à la production du ferrochrome à Essen depuis 1899. La propriété sur laquelle la métallurgie se fonde surtout dans l'emploi de l'aluminium est la grande quantité de chaleur qu'il dégage en se combinant avec l'oxygène. Cette propriété a deux conséquences :

1° Elle permet de préparer certains métaux tels que leurs oxydes soient réductibles par l'aluminium :

$$3\,MO + Al^2 = Al^2O^3 + 3\,M.$$

2° Elle permet, par la haute température produite, d'avoir le métal fondu et par conséquent bien séparé de la scorie.

L'étude de cette catégorie de réactions remonte à 1860, époque à laquelle Wœhler et Michel préparèrent des alliages d'aluminium au moyen de l'aluminium réagissant sur les oxydes et les chlorures de certains métaux : le tungstène, le titane, le manganèse, le fer, le nickel. Tissier (1861) fit l'alliage d'aluminium et d'argent par l'action de l'aluminium sur le sulfure d'argent.

Lévy, Bekeloff, Tissier firent de même avec le titane, le baryum et le fer des alliages.

En 1893 Greene et Wahl préparèrent le manganèse métallique par l'aluminium sur l'oxyde.

M. Moissan introduisit dans l'aluminium fondu des mélanges d'aluminium pulvérisé et divers oxydes. Ainsi il fit des alliages de nickel, de molybdène, d'uranium, de titane, de vanadium, de tungstène contenant jusqu'à 75 p. 100 de tungstène. Ch. Combes, la même année, prépara des alliages de nickel, de manganèse, de chrome au moyen de l'aluminium sur les sulfures et les chlorures. Hélouis fit de même.

Hans Goldschmitdt a obtenu depuis 1894, date du commencement de ses succès, du manganèse et du chrome purs. Voici comment : Dans un creuset il mêlait de l'oxyde de chrome et de l'aluminium en poudre. Au centre du mélange il introduisait une cartouche formée de bioxyde de baryum et d'aluminium et un ruban de magnésium qui sortait du creuset et qu'il allumait avec une allumette. Le chrome et l'alumine fondent par la chaleur de la réaction. On ajoute alors des couches successives d'oxyde de chrome et d'aluminium mélangés et on peut arriver à avoir 25 kilogrammes de chrome exempt d'aluminium si on a mis un petit excès d'oxyde de chrome.

Le manganèse se prépare de même; le titane est trop réfractaire ; il ne peut qu'être allié (25 p. 100 Ti + 75 p. 100 Fe).

Avec le vanadium, la préparation ne réussit pas. L'acide vanadique ne donne que de l'oxydule.

Pour fondre les métaux réfractaires, Stavenhagen ajoute 50 grammes d'air liquide au mélange. La réaction est violente. Ainsi le tungstène est obtenu fondu, allié avec un peu d'aluminium. Avec 20 grammes de mélange d'oxyde d'uranium et d'aluminium et 30 grammes d'air liquide, on a une déflagration très vive et un culot d'uranium.

Le procédé Goldschmidt est curieux à cause du métal obtenu facilement, de l'alumine fondue cristallisée et très dure, et de la haute température qu'il produit. On l'a employé à faire des soudures autogènes de rails de fer à cause de cette haute température. Pour cela on verse le mélange d'alumine et de fer fondu qui soude les rails. L'alumine qui est versée la première rend réfractaires les parois du moule. La température est inférieure à celle du four électrique puisque le tungstène et le molybdène fondent difficilement dans le creuset de Goldschmidt avec l'air liquide et que le titane et le zirconium ne peuvent y être préparés tandis qu'au four électrique, M. Moissan a obtenu ces métaux fondus par réduction.

L'alumine cristallisée obtenue dans le procédé Goldschmidt est du véritable corindon.

Ce corindon retient un peu de l'oxyde employé avec un peu de silice et de chaux, en tout 10 p. 100 d'impuretés environ.

**Alliages d'aluminium.**

*Aluminium et cuivre.* — C'est Debray qui a constaté que l'aluminium s'unit au cuivre avec dégagement de chaleur et de lumière.

L'alliage à 5 p. 100 d'aluminium a une couleur voisine de celle de l'or.

L'alliage à 10 p. 100 d'aluminium a la couleur verte de l'or allié à l'argent.

L'alliage à 10 p. 100 est plus dur que le bronze ordinaire et se travaille mieux que le fer doux.

L'alliage à 20 p. 100 est blanc et cassant.

L'alliage à 15 p. 100 est encore un peu jaune.

A 18 p. 100 d'aluminium, la couleur du cuivre disparaît.

L'alliage à 10 p. 100 est plus léger que le verre, assez inaltérable en présence du sulfhydrate d'ammoniaque, mais il se ternit à l'air. Il faut un entretien constant. Il résiste bien à la compression, car un poids de 1484 kilogrammes par centimètre carré a laissé une empreinte de $0^{mm},127$. Il a fallu 9642 kilogrammes par centimètre carré pour déformer beaucoup l'échantillon.

M. Christofle a fait pour des objets d'art des bronzes à 20 p. 100 d'aluminium.

En fondant pendant une heure, 20 molécules de cuivre et 8 molécules de chlorure d'aluminium avec 10 de chaux, on a obtenu une masse couverte de chlorure de cuivre et possédant des globules contenant 91,53 de cuivre et 8,47 d'aluminium.

Si on supprime la chaux, l'alliage renferme 12,82 p. 100 d'aluminium.

L'élasticité de certains bronzes d'aluminium étant supérieure à celle de l'acier, on en fait des ressorts de montres et de pendules, etc.

*Aluminium et fer.* — Ces métaux s'unissent facilement. En 1859, Deville montrait que ces alliages sont durs, fragiles et ont tendance à cristalliser. On fait ces alliages soit par action de l'aluminium sur la fonte ou l'acier fondus, soit par les procédés des fours électriques.

L'alliage à 10 p. 100 se laisse pulvériser.

Ces alliages s'emploient en métallurgie parce que $\frac{1}{1000}$ d'aluminium dans un acier permet de le couler sans soufflures ni piqûres ; $\frac{1}{10000}$ dans une fonte lui procure les mêmes avantages et évite que les parties minces ne deviennent cassantes (ces propriétés sont critiquées). Ces ferro-aluminiums sont d'une utilité discutée. Cependant le Creusot et certaines aciéries d'Allemagne en emploient beaucoup.

*Aluminium et silicium.* (Alliage encore peu étudié.) — Au four électrique de Cowles on obtint cet alliage en traitant l'argile à la haute température de l'arc.

En 1854, Deville a obtenu le silicium cristallisé en le dissolvant dans l'aluminium. Wöhler, en chauffant le fluosilicate de potassium avec l'aluminium, a obtenu un alliage à 70 p. 100 de silicium et 30 p. 100 d'aluminium.

L'aluminium réduit la silice et donne des combinaisons d'aluminium et de silicium.

*Aluminium et étain.* — Ces métaux ne donnent d'alliages homogènes que si l'étain ne dépasse pas 7 à 9 p. 100. Avec cette teneur et une densité de 2,85 on s'en sert pour certaines parties d'instruments d'optique. Très peu d'étain dans beaucoup d'aluminium donne un alliage cassant ; l'inverse donne un métal plus dur et plus élastique et souvent avantageux.

L'aluminium ne s'allie ni avec le plomb ni avec l'antimoine.

*Aluminium et zinc* — Alliage fragile, sert de soudure parce que son point de fusion est intermédiaire entre celui des deux métaux.

*Aluminium et mercure.* — Ne se fait pas directement ; on électrolyse une solution d'un sel d'alumine avec du mercure au pôle négatif. L'alliage se décompose à l'humidité en donnant de l'alumine gélatineuse.

*Aluminium et argent.* — Combinaison directe et facile. Sa dureté est supérieure à celle des métaux générateurs et il est aussi facile à travailler que l'aluminium et peut être plus fusible que lui.

L'aluminium contenant 5 p. 100 d'argent est malléable, élastique, et dur. Si la proportion d'argent croît jusqu'à 50 p. 100, l'alliage est plus fusible que l'aluminium. L'alliage à 33 p. 100 d'argent sert de soudure pour le bronze

d'aluminium par exemple (on l'appelle « *tiers-argent* ») ; on peut en faire des cuillers et on peut le graver.

*Aluminium et or.* — L'aluminium reste ductile s'il n'absorbe pas plus de 10 p. 100 d'or. Alors il devient brun. De l'or contenant 1 p. 100 d'aluminium devient or vert et à 5 p. 100 d'aluminium il devient blanc et fragile.

*Aluminium et platine.* — Combinaisons faciles ; composés assez fusibles.

*Aluminium et bismuth.* — Alliages fusibles qui s'oxydent quand on les fond. Pour avoir un alliage homogène il ne faut pas dépasser 25 p. 100 de bismuth pour 75 p. 100 d'aluminium ; $\frac{1}{1000}$ de bismuth rend l'aluminium fragile ; il se casse sous le marteau malgré des recuits.

*Aluminium et nickel.* — Il est bon de ne pas mettre plus de 3 p. 100 de nickel si on veut avoir des propriétés avantageuses. Très peu d'aluminium dans beaucoup de nickel le rend malléable. — Le nickel ajouté à de l'aluminium le rend plus dur, plus élastique et plus fusible.

*Aluminium et carbone.* — M. Moissan a uni ces éléments au four électrique. L'alliage est jaune et cristallin. Cowles avait vu que la combinaison a lieu, mais il n'avait ni isolé ni analysé le produit.

*Alliages complexes.* — Les alliages les meilleurs sont avec le cuivre (alliage de Corbin, de Partin).

L'Albradium est un alliage fait par « l'Albradium Syndicate limited ». On ajoute à 100 grammes d'aluminium pur de 5 à 25 grammes d'un alliage de :

| | |
|---|---|
| Cuivre | 50 à 90 p. 100. |
| Nickel | 2 à 20 — |
| Zinc | 5 à 25 — |
| Phosphore | 2 à 10 — |

L'alliage obtenu prend un beau poli et ressemble à l'argent.

Le *Dr Mach* fait des alliages « magnatium » pour les bibelots et l'optique. Ils renferment de 6 à 30 p. 100 de magnésium ; il existe trois types principaux.

La *Société Cothias*, dont le chiffre d'affaires a doublé de 1896 à 1899 (il atteint 945 401 francs), s'est proposé de faire des alliages très résistants pour la mécanique, se moulant très bien et ne se liquatant pas. Elle y est arrivée.

Ces alliages ont l'une des compositions suivantes :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cu | 160 parties. | 8 parties. | 40 parties. |
| Sn | 50 — | 190 — | 80 — |
| Zn | 750 — | 500 — | » — |
| Pb | 40 — | » — | » — |
| Al | » — | 230 — | 880 — |

Leur résistance à la traction par millimètre carré varie de 12 à 22 kilogrammes, leur densité de 2,8 à 7,1, et leurs points de fusion sont inférieurs à 800°.

Il y a beaucoup de bon dans les résultats Cothias et d'économie.

*Soudure autogène.* — Elle peut se faire dans d'étroites limites de température découvertes par un ouvrier d'Haraens à Hanau, c'est à la température à laquelle le métal devient mou.

M. A. Riche a étudié les alliages d'aluminium. D'après ce savant l'étain est trop mou pour être employé seul à faire des boîtes destinées à contenir des

produits alimentaires dont le récipient doit subir des frottements. Alors, on autorise les alliages de plomb et d'étain, mais le plomb cause des intoxications. M. Riche a pensé rendre l'étain dur par addition d'un peu d'aluminium.

On chauffe dans un creuset de terre l'étain d'abord, puis l'aluminium et l'étain restant.

On fait des lames de $0^{mm},5$ à $0^{mm},2$ d'épaisseur, mais les lames ainsi faites deviennent friables et augmentent de poids.

Ces alliages donnent avec l'eau de l'hydrogène et de l'alumine, qui reste emprisonnée dans le métal.

Des lames mises dans un litre d'eau de Vanne additionnée de 10 grammes de bicarbonate de soude ont, en trois mois, augmenté de: $1^{gr},5$ lorsque la lame avait 2 p. 100 d'aluminium; de $2^{gr},3$ (à 5 p. 100); de $2^{gr},8$ (à 10 p. 100).

D'ailleurs, il est juste de faire remarquer que certains alliages d'étain et de plomb à peine chauffés brûlent comme de l'amidon.

Un alliage d'étain à 90 p. 100 d'aluminium a décomposé l'eau lentement; $89^{gr},5$ d'aluminium ont donné à 18°-20°, après 15 jours d'immersion 1360 centimètres cubes d'hydrogène.

Il ne faut donc pas prendre des alliages d'étain même riches en aluminium pour faire des soudures.

Il faut aussi faire attention, à cause de ces faits, à l'emploi de l'aluminium pour les vases des cantines des armées, et aussi pour la fabrication des torpilleurs. Il y aurait des réflexions analogues à faire pour les alliages de l'aluminium avec le zinc et avec l'antimoine.

Pour les baignoires, les bassins, les cuvettes, les lessiveuses et tous les appareils destinés aux liquides alcalins, l'aluminium pur résiste mieux que les autres alliages légers industriels contenant de l'aluminium. Si l'on veut un alliage solide, il faut prendre un alliage de cuivre (à 3 p. 100).

Pour les liquides acides comme une solution d'acide chlorhydrique, c'est l'alliage au titane (2 p. 100) qui est le meilleur. Pour l'acide nitrique (pour la pile de Grove par exemple) l'aluminium pur est préférable, de même pour l'acide acétique. Si cependant on veut un alliage solide on prendra l'alliage au titane.

Dans les solutions de sel marin, l'aluminium pur est moins attaqué que ses alliages.

Pour les appareils de cuisine l'alliage à 3 p. 100 de maillechort paraît bon: il est résistant, élastique, conducteur pour la chaleur et d'un bel effet.

Il est bon aussi pour les lorgnettes, les peignes, les boîtes d'allumettes, qui doivent être élastiques et posséder un éclat suffisant.

Presque aussi élastique que l'acier, cet alliage supporte 15 kilogrammes par millimètre carré s'il a été fondu et 29 kilogrammes par millimètre carré lorsqu'il a été laminé. D = 2,73 et 2,83. Il est d'un plus beau blanc que l'aluminium pur.

**Automobilisme et carrosserie.** — On emploie l'aluminium allié de quelques métaux qui lui donnent de la dureté sans trop nuire à sa légèreté. On doit graisser le métal pour éviter l'action de l'eau de mer ou de pluie. La carrosserie fait des voitures en aluminium verni qui sont de 30 p. 100 plus légères que d'habitude et plus coûteuses de un sixième seulement.

**Câbles et conducteurs électriques.** — En France, Carpentier-Page, à Valdoie près de Belfort, fabrique des câbles qui transmettent jusqu'à 600 ampères, — et d'autres maisons aussi.

Aux États-Unis il y avait, en 1899, huit lignes de transmission de force représentant ensemble 9 à 12000 chevaux à des voltages de 10000 à 29000 volts.

Pour le prix de 3 fr. 50 le kilogramme de l'aluminium on a intérêt à le prendre, si le cuivre coûte plus de 1 fr. 67 le kilogramme, étant données leurs propriétés physiques (conductibilité, densité, etc.). De plus, un conducteur de cuivre s'échauffe plus qu'un en aluminium de même conductibilité; donc sa résistance décroît moins vite.

**Navigation fluviale.** — L'emploi de l'aluminium dans la navigation est impossible pour l'eau de mer: deux torpilleurs en aluminium ont été inutilisés; ce métal est bon pour les bateaux démontables destinés aux rivières, donc bon pour les missions coloniales. Ainsi l'*Étienne* servit à M. Monteil dans le Haut-Oubanghi en 1893-94, puis à M. Julien en 1895 sur la rivière Kotto et aussi au olonel Marchand lorsqu'il atteignit Fachoda en 1898 (18 juillet); il en fit 'éloge. L'aluminium de son bateau était à 95 p. 100 d'aluminium allié à 6 p. 100 de cuivre, en chiffres ronds.

**Appareils distillatoires.** — La *British Aluminium Company* a exposé en 1900 un énorme appareil distillatoire dont la cucurbite avait 2 mètres de diamètre, excellente pour distiller l'eau et les liquides organiques neutres.

**Autres applications.** — M. Parent, sous la direction du général Dumont, a construit un pont d'avant-garde en aluminium, aux forges de Sedan, où l'on travaille le métal de la Société électro-métallurgique.

Les calculs de résistance ont été faits par le commandant Houdaille. La portée était de 15 mètres. Il a paru bon, il pesait 1500 kilogrammes. On y a fait passer une voiture de 2300 kilogrammes avec 6 chevaux et 40 hommes au pas gymnastique.

La fonderie Maxime Corbin a fait un affût de canon de 79 kilogrammes qui parut solide, en une seule pièce, fondu. Il servirait bien dans les montagnes.

La même fonderie a fait des poulies sur lesquelles les courroies adhèrent bien.

Elle a fait une hélice assez résistante comme force, mais l'eau de mer ne permet pas une longue immersion.

La fonderie Partin a fait une ancre pour les ballons qui a été satisfaisante.

L'aluminium peut servir pour les usages militaires parce qu'il est assez résistant et s'attaque lentement au feu. Les aliments l'attaquent, mais y restent peu. A la longue, les instruments de ménage en aluminium s'altèrent, mais cela ne doit pas le bannir définitivement des usages domestiques (Balland).

La présence du sodium dans l'aluminium électrolytique est une cause d'attaque du métal qui, lorsqu'il ne contient ni carbone, ni azote, ni sodium, ne s'attaque pas par l'eau pure à laquelle il ne cède rien (Moissan).

S'il contient du cuivre, on le dose par l'électrolyse. Pour l'attaquer on prend de l'acide chlorhydrique, et on attaque la partie insoluble par la soude en fusion. Le sodium est transformé en chlorure de sodium dont on dose le

chlore par le nitrate d'argent. Le carbone est dosé à l'état d'anhydride carbonique (H. Moissan).

Pour faire l'essai sur les ustensiles, Balland met $0^{gr},5$ de métal dans 50 centimètres d'eau avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On chauffe au-dessous de 100°. Ce qui ne se dissout pas contient le silicium, le carbone, le cuivre qu'on lave, sèche et pèse.

Dans la moitié de la liqueur on verse de la potasse qui précipite l'hydrate de fer.

Dans l'autre moitié, on verse de l'ammoniaque qui précipite à la fois l'alumine et le fer. On a ainsi l'alumine et le fer.

Si l'aluminium contient du cuivre qu'on veuille évaluer, on le dissout dans l'acide nitrique qui ne dissout pas le silicium et le carbone. James Otis Handy a conseillé d'attaquer l'aluminium par un mélange acide contenant:

| | |
|---|---|
| $AzO^3H$ = 100 vol. | $d = 1,45$ |
| HCl = 300 vol. | $d = 1,20$ |
| $SO^4H^2$ = 600 vol. | Concentré à 25 p. 100 |

Il fait quelquefois l'attaque avec de la soude à 33 p. 100 d'hydrate dont 15 centimètres cubes dissolvent bien 1 gramme de métal.

L'aluminium est très employé pour l'affinage des métaux et encore fort peu pour la confection d'objets de ménage et d'objets d'art dont l'Angleterre a pu montrer des spécimens bien réussis (1).

(1) Voir le rapport de M. C. Matignon sur l'Industrie de l'aluminium à l'Exposition universelle de 1900 (*Mon. Sc.*).

# NICKEL Ni = 58,7

HISTORIQUE. — Le nickel est connu depuis longtemps des Chinois qui le font entrer dans leur alliage « packfông ». Hyerne, en 1694, a parlé du minerai Kupfernickel et paraît être le premier à citer dans l'histoire du nickel. Henkel et Cramer crurent que le Kupfernickel contenait du cobalt, du cuivre et de l'arsenic.

Comme le nickel arsenical est rouge, les industriels saxons crurent qu'il contenait du cuivre, et, ne pouvant en extraire, appelèrent le métal « entêté » (*nickel*).

En 1751, *Cronstedt* l'isola du Kupfernickel. Le nickel produit fut regardé par Sage et Monnet comme un alliage d'autres métaux. En 1775, Bergmann et Arfvedson confirmaient les travaux de Cronstedt.

Il fut étudié ensuite par Richter qui l'eut à l'état de pureté, puis par Proust, Berthier, Tupputi, etc.

**Propriétés.** — Il est blanc, tirant sur le gris, brillant, quelquefois d'aspect cristallin. Très dur, ductile, susceptible de prendre un beau poli, malléable, laminable en feuille de $0^{mm},02$, étirable en fils de $0^{mm},01$. Sa résistance à la traction est 3 si celle du fer est 2. Sa densité est 8,2 à 9,0.

Très analogue au fer, quoique plus résistant à l'air, à l'eau, aux acides. Très peu fusible s'il est pur ; il donne une fonte très fusible.

Sa chaleur spécifique = 0,1108 ; il est bon conducteur de l'électricité ; il est magnétique jusqu'à 350°.

S'il est chauffé, il brûle dans l'oxygène, il s'oxyde dans l'eau oxygénée, se dissout dans les acides chlorhydrique et sulfurique lentement, en donnant de l'hydrogène.

Il est soluble dans l'acide nitrique étendu ; il est passif avec l'acide nitrique concentré. Le protoxyde réduit à 230° dans l'hydrogène donne le nickel pyrophorique (Magnus).

Il s'unit au chlore, au phosphore, à l'arsenic, au soufre, au sélénium et même à l'hydrogène si le nickel est produit par l'électrolyse. A froid à 65-70° cet hydrogène se dégage.

**Minerais de nickel.** — Le nickel est toujours uni à des métalloïdes, rarement à des métaux. Les minerais sont :

Le *Kupfernickel* ou *nickeline* ou *niccolite* (NiAs) est un arséniure de nickel en prismes hexagonaux ou en doubles pyramides à six pans contenant 44,02 de nickel et 55,98 d'arsenic théoriquement.

Densité = 7,5 ; Dur. = 5,5 ; soluble dans l'acide nitrique ; se trouve en Saxe,

en Bohême, dans la Hesse, dans le Dauphiné (Allemont) et les Basses-Pyrénées (Balen).

La *chloanthite* ou *nickel arsenical blanc* ($NiAs^2$), cristaux cubiques recouverts d'un enduit verdâtre d'arséniate. 28,23 p. 100 de nickel et 71,77 d'arsenic (d'après la formule) avec un peu de cobalt et de fer. Se trouve en Saxe et en Hesse comme la Rammelsbergite qui en diffère peu (plus dure, 7,1 au lieu de 6,6.

La *disomose* ou *nickelglanz* ($NiS^2 + NiAs^2$), arsénio-sulfure contenant 31,82 de nickel, 48,02 d'arsenic, 20,16 de soufre, qui donne un résidu quand on l'attaque par l'acide nitrique. Renferme un peu de fer. En Saxe, au Hartz, en Carinthie.

L'*annabergite* (ou ocre de nickel) ($3NiO,As^2O^5 + 8H^2O$) est un arséniate hydraté de nickel vert-pomme ou blanc vert. Il peut contenir 37,6 p. 100 d'oxyde de nickel. On le trouve à Annaberg, au Hartz.

La *millérite* (NiS), sulfure jaune d'or, contient 64,83 de nickel ; à Johanngeorgenstadt (Saxe), et aux États-Unis.

La *linnéite* est un sulfure double de nickel et de cobalt en cubes, blanc rougeâtre. 33,64 p. 100 de nickel et 22,09 de cobalt (Nassau).

La *nécopyrite*, autre sulfure double de nickel et de fer avec un peu de cuivre ; 18,35 p. 100 de nickel ; en Norvège.

La *grünanite* ou *saynite*, sulfure de nickel (40,6 p. 100), de fer, de bismuth, de cuivre et de plomb.

La *breihauptite*, antimoniure de nickel (32,6 p. 100), au Hartz, à Andreasberg et à la montagne d'Ar (Basses-Pyrénées).

L'*ulmannite*, antimonio-arsénio-sulfure de nickel (26,1 p. 100) au Hartz.

La *genthite*, hydrosilicate de nickel (12,6 p. 100), avec du magnésium et un peu de fer et de calcium (Oural).

La *garniérite*, le plus abondant des minerais de nickel, est un hydrosilicate de nickel et de magnésium contenant du fer non combiné. Elle existe dans la Nouvelle-Calédonie. On l'y trouve comme enduits sur les roches serpentineuses, ou en filons, ou en amas. Découverte en 1863, par F. Garnier. C'est une variété de la pimétite qu'on trouve en Saxe à Frankenstein. L'analyse a donné :

$Ni = 13,95$ $Mg = 16,3$ $Al^2O^3$ et $Fe^2O^3 = 0,6$ $SiO^2 = 44,0$ $H^2O = 20,0$.

En 1876, M. Meissonnier a trouvé en Espagne, à Malaga, un minerai analogue, vert, mais peu riche en nickel (8,96 p. 100).

Il y a des minerais moins riches, mais exploités quelquefois : la Bunzénite, la nicomélane, rares ; la texasite ou zaratite, carbonate hydraté ; la pyroméline, sulfate hydraté (cap Ortégal, Espagne) ; la pinélite ou comarite, silicate alumineux de nickel (Saxe, Silésie).

D'autres minerais renferment du nickel que l'on peut extraire : du fer sulfuré magnétique nickelifère au Tyrol (1,76 p. 100 de nickel), quelques pyrites du fer ; du fer hydroxydé d'Australie ; des schistes cuivreux ; les peroxydes de manganèse d'Australie, utilisés en Angleterre à faire le chlore, qui donnent 2k,500 de nickel et 5 kilogrammes de cobalt à la tonne ; du platine de l'Oural à 0,75 p. 100 de nickel ; les speiss des fabriques de couleurs de cobalt.

On trouve du nickel dans l'eau minérale de Neyrac ; dans les cendres d'un schiste bitumineux ; dans celles du benjoin ; dans le fer météorique de Lenarto

ou de Charcas (5 à 7 p. 100); celui de Santa-Catarina (Brésil) donne 36 p. 100 de nickel et 64 p. 100 de fer.

## MÉTALLURGIE DU NICKEL

A la fin du XVIII[e] siècle l'analyse du packfong chinois par Angstrœm montra qu'il contient du cuivre, du nickel et du zinc. En 1840, on chercha à l'imiter et on fit le maillechort. A partir de 1869, on employa le nickel pur. Les kupfernickel ne suffirent plus à la fabrication. On traita alors les autres minerais.

Aujourd'hui, ce sont les hydrosilicates de magnésium et de nickel de la Calédonie qui en donnent le plus.

Nous parlerons du traitement pour l'extraction de nickel :

1° des kupfernickel et des speiss de cobalt (arséniures et sulfo-arséniures);

2° des minerais cuivreux et argentifères ;

3° des pyrites nickelifères ;

4° des silicates de nickel et de magnésium ;

5° de quelques matières spéciales dans des cas particuliers (Voir Knab, *loc. cit.*)

### Traitement des arséniures, arsénio-sulfures et des speiss.

On se propose, en somme, de transformer le minerai en une matte qui contiendra le plus de nickel possible allié à la plus faible quantité possible des autres métaux, surtout du fer. Cette matte contiendra au moins du nickel et de l'arsenic plus ou moins oxydés, et souvent du nickel, de l'arsenic, du fer, du cuivre et du cobalt.

Dans tous les cas ces mattes seront transformées en oxyde ou en hydrate que l'on réduira par le charbon.

1° **Formation de la matte.** — Comme pour le cuivre, cela comprend un grillage et une fusion plus ou moins réductrice.

Dans le grillage voici ce qui se passe (grillage en stalles) :

L'oxygène se fixe sur le fer et le nickel et donne de l'oxyde de fer et de nickel. Ce dernier, formé à la surface des morceaux de minerai, réagit sur les arséniures du centre des morceaux en donnant de l'oxyde de fer et de l'arséniure de nickel. L'oxyde de fer gagne la surface et l'arseniure de nickel le centre.

L'arsenic du minerai a brûlé en donnant de l'acide arsénieux qui s'élève, étant volatil, vers le haut du tas; il s'oxyde aussi en partie en donnant de l'acide arsénique qui avec l'oxyde de fer et la chaux provenant de la décomposition du calcaire donne des arséniates de fer et de chaux. Le soufre du minerai se fixe aussi sur l'arsenic pour donner du sulfure d'arsenic volatil qui monte, et aussi s'oxyde pour produire des sulfates de fer et de calcium. Donc, à la fin du grillage, on a :

En haut du tas, de l'anhydride arsénieux et du sulfure d'arsenic; au milieu et en bas du tas, des morceaux de minerai ayant au centre des sulfures de nickel, de fer, de cuivre et de cobalt et, à leur surface, des arséniates et

sulfates de chaux et de fer. Si la gangue contenait de la silice, elle serait devenue plus friable, mais la silice ne serait pas altérée; alors, on fait la fusion dans un four à cuve. Cette fusion est réductrice, en haut par l'oxyde de carbone, en bas par le carbone. Il en résulte que les anhydrides arsénique et sulfurique deviennent des anhydrides arsénieux et sulfureux libres et volatils. Les matières tombent dans le creuset. Le vent des tuyères donne des oxydes de nickel, de cuivre et de cobalt qui se forment; mais, en présence des sulfures et arséniures de fer ils redeviennnent arséniures et sulfures et le fer passe dans la scorie à l'état de sesquioxyde. On fait donc plusieurs grillages et fusions. Les dernières fusions sont faites au four à réverbère (modèle du four hongrois), et on jette des matières siliceuses sur la matière en fusion pour fluidifier les scories que l'on enlève tout le temps. Sur la sole du four, on a mis des scories, puis des argiles, sables et marnes. Il passe 1 p. 100 de nickel dans les scories (on les retraite dans une première fusion d'un minerai neuf).

En vingt-quatre heures et pour 100 kilogrammes de matte traitée, on a mis 2 kilogrammes de verre blanc et 1 kilogramme de carbonate de soude avec 2 kilogrammes de quartz.

2° **Transformation des mattes en oxydes.** — Si la matte ne contient pas d'autre métal que le nickel, on n'a qu'à la griller avec du charbon qui réduit l'acide arsénique en acide arsénieux et arsenic volatils qui se condensent dans des chambres de condensation. On peut aussi traiter par l'azotate de soude qui donne avec l'acide arsénique un arséniate alcalin qu'on enlèvera par lavage.

Si la matte contient pas mal de cobalt, de fer et de cuivre, on est obligé de prendre la voie humide : on dissout la matte, alors, dans l'acide chlorhydrique avec un peu d'acide azotique ou sulfurique ou de nitre. Puis on traite la dissolution par le carbonate de chaux qui précipite le fer, le cuivre et l'arsenic. On peroxyde par le chlorure de chaux ($CaOCl^2$) pour transformer le protoxyde de cobalt en sesquioxyde et on le précipite par le carbonate de chaux ; on précipite le cuivre en abondance, s'il y en a encore, par le polysulfure de calcium. On précipite le nickel à l'état d'hydrate de protoxyde par la chaux.

Si on a dissous, comme cela se fait à Birmingham, la matte dans l'acide chlorhydrique après l'avoir fondue avec de la chaux et de la fluorine, puis grillée douze heures, on peroxyde par le chlorure de chaux et on précipite le fer avec précaution pour ne pas précipiter le nickel, avec un lait de chaux. On précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré. On peroxyde la cobalt par le chlorure de chaux. On précipite le nickel par l'eau de chaux.

*Méthode de Wöhler.* — Méthode très bonne pour les arséniures et arséniosulfures.

L'arséniure pulvérisé (une partie) avec du carbonate de soude (deux parties) et du soufre (trois parties), est chauffé au rouge dans un vase en terre réfractaire. On reprend par de l'eau bouillante qui dissout les composés de l'arsenic et l'antimoine qui sont à l'état de sulfures solubles dans le sulfure alcalin existant dans la solution. La partie insoluble est formée des sulfures de nickel, de fer et de cuivre. On dissout dans un acide. On précipite le fer par

le carbonate de soude, le cuivre par l'hydrogène sulfuré et le nickel par la chaux.

3° **Préparation du nickel métallique.** — L'hydrate de nickel obtenu par l'un quelconque des procédés précédents est lavé, additionné de farine et moulé en cubes qu'on chauffe à une température un peu supérieure à celle de la fusion du cuivre dans des creusets avec du charbon de bois en poudre. Le charbon de la farine et le charbon de bois réduisent l'hydrate et, comme le nickel ne fond pas, mais se ramollit seulement, il reste des cubes de nickel ayant la forme de l'hydrate. S'il reste un peu d'impuretés, il se forme un petit bouton de scorie qu'on détache.

## Traitement des minerais cuivreux et argentifères.

S'ils ne contiennent pas d'argent, on grille à basse température et on fond avec du sable, un alcali et de la fluorine. Le cobalt passe dans la scorie. La matte contient presque tout le nickel (la moitié du poids de la matte), un peu de cobalt, du soufre, de l'antimoine, du cuivre et 40 p. 100 de son poids d'arsenic. On la traite comme précédemment.

S'ils contiennent de l'argent, on grille comme avant mais on ajoute de la litharge au lit de fusion du minerai grillé. Le plomb prend l'argent. Il faut traiter plusieurs fois la matte par le même traitement. La matte retient un peu de plomb.

Si on veut faire du nickel pour alliage, il est inutile de le séparer du cuivre, il faut alors éviter seulement de réduire l'oxyde de fer du grillage dans la fusion afin que la matte ne retienne pas de fer. La matte poreuse est alors bocardée et fondue au réverbère. Elle contient 34 p. 100 de cuivre et 27 à 33 p. 100 de nickel. On la fond et on la grille plusieurs fois. On la réduit dans un four à manche. On obtient un alliage couleur gris acier ou blanc qui a moins de 0,5 p. 100 de fer.

## Traitement des pyrites nickelifères en Suède, en Norvège et au Piémont.

Ces minerais sont des sulfures renfermant de 1 à 6 p. 100 de nickel. Le traitement est long et revient assez cher.

On classe le minerai en trois qualités : le riche que l'on traite, le pauvre que l'on broie et lave pour en séparer la partie plus riche, et le stérile que l'on jette.

On grille en tas de 250 tonnes. Le fer s'oxyde, le nickel reste à l'état de sulfure. On fond avec des matières siliceuses qui donnent une scorie de silicate de fer et il reste un sulfure de fer et de nickel.

La fusion se fait dans des petits hauts fourneaux de 6 mètres de haut.

Après la première fusion, un minerai à 3 p. 100 de nickel donne une matte à 8 p. 100. On grille ; on refond. La matte seconde est à 20 à 25 p. 100 de nickel. On regrille, on refond ; on a une *matte blanche* à 35 ou 40 p. 100. On affine au bas-foyer, on a une matte à 50 ou 55 p. 100 qui ne contient que

15 p. 100 de fer, mais qui renferme du cuivre. L'affinage se fait au charbon de bois ou à la houille. Pour 10000 tonnes de minerai à 1 p. 100 de nickel on a 4000 tonnes de minerai trié; 3760 de minerai grillé; 1240 tonnes de matte première; matte après grillage, 1160 tonnes; matte seconde, 540 tonnes; matte seconde après grillage, 350 tonnes; matte blanche, 265 tonnes; matte raffinée, 190 tonnes. Le nickel ainsi préparé peut coûter 4 fr. 75. On n'exploite plus que les mines de Flao en Norvège qui fournissent 500 tonnes par an de minerai à 1,5 et 3,5 p. 100 de nickel et celles de Senjen (Norvège) à 1,3 p. 100, mais le minerai est très abondant.

### Traitement des minerais calédoniens.

Ces minerais appartiennent à trois catégories :

1° Hydrosilicate dur, vert-émeraude, contenant 18 à 20 p. 100 de nickel;

2° Hydrosilicate vert jaune friable à 12 à 15 p. 100.

3° Hydrosiliate blanc bleu très friable à 6 à 8 p. 100.

Les premiers lingots furent obtenus par Herrenschmidt au creuset. La grande exploitation est de 1874.

Dans le procédé imaginé autrefois par M. G. Garnier et suivi à l'usine de Septèmes près Marseille, on fondait le minerai avec de la cryotite et du charbon. On agglomérait avec du goudron. On avait une masse composée de : Ni = 71,3; Fe = 23,3; C = 1,72; Si = 2,40; S = 0,55. Puis on affinait sur sole pour éliminer le fer. On aurait mieux fait de fondre le minerai avec le sulfure de cuivre, abondant à la Nouvelle-Calédonie.

*Procédé Christofle et Bouilhet* à Saint-Denis. — C'est la seule usine qui traite directement en France le minerai de la Nouvelle-Calédonie.

On chauffe au four à cuve le minerai avec du plâtre. On a un sulfure de fer et de nickel et un silicate de chaux et de magnésie (avec un peu de fer Ensuite, on grille au four à réverbère en poussant peu à peu la masse pulvérisée vers la partie rapprochée du feu.

La sole a 10 mètres, la masse met 5 à 6 heures à cheminer ainsi. Il se produit de l'oxyde de fer et du sulfure de nickel. On traite par l'acide chlorhydrique dans des vases en grès de 100 litres chauffés à la vapeur (au bain-marie). Les acides chlorhydrique et sulfhydrique entraînés sont condensés dans de l'eau.

Les chlorures de nickel et de fer sont mis dans des bacs en bois. On peroxyde le fer par le chlorure de chaux; on le précipite par du calcaire; on agite par insufflation d'air. Le précipité se rassemble dans d'immenses cuves en bois. On décante le liquide dans des vases de 25 mètres cubes et on y précipite le nickel par un lait de chaux. (On a ajouté le liquide provenant de la filtration de l'oxyde de fer.)

Le précipité d'oxyde de nickel est séché sur des fours par des chaleurs perdues et on le fait tomber de là par des trémies dans des fours à calcination. On le retire, on le lave pour enlever les traces de chaux, on l'égoutte. On en fait des cubes avec la farine, etc... Le creuset qui le transforme en nickel dure huit jours. On fond ce nickel avec du cuivre pour donner un alliage à 50 p. 100 qui sert à faire des alliages moins riches. On transforme aussi le nickel en sels ammoniacaux pour les bains de nickelage électrique.

Au lieu de traiter la matte grillée par l'acide chlorhydrique on peut aussi scorifier le fer avec des fondants, le séparer, et ne dissoudre dans l'acide chlorhydrique que la masse privée de la scorie de fer. On doit apprécier si cela est vraiment une complication avantageuse dans le cas où on se trouve.

**Traitement pneumatique des sulfures de nickel et de cobalt.** — On fait d'abord une matte obtenue par fusion au four à manche avec 15 à 20 p. 100 de on poids de coke. Une bonne matte contenait Ni = 16,3 ; Cu = 5,86 ; Fe + S = 77,84. On la mit dans le convertisseur Manhès et on donna le vent.

Après cinq minutes de vent la matte renfermait 30,73 p. 100 du nickel et après seize minutes de soufflage 70 p. 100, mais il y avait 10,05 de nickel dans la scorie. Il ne fallait donc pas dépasser seize minutes. Le fer a presque disparu. Donc, le résultat était excellent. Dans une autre opération, une soufflerie de 25 chevaux en partant d'un minerai à 21 ou 22 p. 100 de nickel a donné une matte à 70 p. 100 de nickel.

Pour le cobalt, il s'oxyde plus facilement que le nickel, il passerait donc plus facilement dans la scorie. Il faudrait alors s'arrêter à 50 p. 100 de cobalt dans la matte.

**Préparation du nickel malléable.** — Les inconvénients du nickel sont: son prix élevé, son oxydabilité à la longue à l'air humide, son peu de malléabilité.

Le Dr Fleitmann l'a rendu malléable en lui incorporant 0,5 de magnésium et M. Wiggin (de Birmingham) avec 2 à 5 p. 100 de manganèse. M. Garnier a proposé le phosphore ; c'est moins bon.

Le nickel malléable est moins altérable que le nickel pur: il est plus résistant à la traction. A ce point de vue, il atteint l'acier Bessemer.

Comme il se soude au fer, on peut faire des plaques et des fils dont le centre est en fer et la surface en nickel (en soudant des lingots et en étirant).

**Production du nickel.** — La Nouvelle-Calédonie a fait baisser des deux tiers le prix du nickel. On en a trouvé à Sudbury au Canada (2000 tonnes par an).

Le métal revenait en 1891 à 5 francs le kilogramme.

La France et la Belgique n'ont pas de mines de nickel ; elles en font, la première avec celui de la Calédonie, la seconde avec un minerai italien (Varallo).

La production mondiale est de 10 000 000 de kilogrammes environ.

**Alliages du nickel.** — Ceux de nickel et de cuivre sont préférables au laiton pour l'orfèvrerie de table.

L'alliage appelé Silvérine (Cu + Ni) est d'un beau poli, très résistant à la rupture ; celui de cobalt et de cuivre serait encore plus beau.

On a introduit le nickel dans la fabrication de l'acier. L'acier résiste bien à l'oxydation.

Le nickel est cher, pourtant on fait des ferro-nickel assez économiques en les produisant dans le traitement des minerais oxydés du nickel, au lieu de faire le nickel pur et de l'allier ensuite au fer.

Les aciers au nickel peuvent avoir une résistance de 125 à 160 kilogrammes par millimètre carré.

L'acier à 25 p. 100 de nickel est utilisé à cause de son beau poli, sa couleur et son inoxydabilité.,

**Usages du nickel.** — Il sert à faire des alliages avec le cuivre et le fer. Il sert à faire aussi des dépôts galvaniques sur des métaux plus oxydables.

On l'emploie aussi pour les monnaies, pour les instruments de chirurgie et autres. L'alliage Christofle et Bouilhet sert à beaucoup d'objets parce qu'il est très blanc.

La maison Boudreaux a montré que sous $0^{mm},2$ à $0^{mm},3$ d'épaisseur, le nickel avait la résistance de 1 millimètre de cuivre et qu'il se prêtait à l'impression en couleur pour timbres-poste, billets de banque, papier de valeurs financières, etc. Il est donc d'un usage avantageux en typographie et aussi pour le moulage.

M. Roche a montré sa non-toxicité. On peut donc s'en servir pour les instruments de ménage.

*Nickélisation.* — Les premiers travaux furent ceux de Becquerel, Bœttger et Jacobi, Ruoltz (brevet exploité par Christofle et C^ie^), mais la nickélisation ne prit de développement qu'au moment du procédé de Adam en Amérique.

M. G. Pascalis a fait faire de grands progrès.

**Procédé Pascalis.** — Dans ce procédé dit de nickelage au tonneau, les anodes sont des tiges en nickel et la cathode est formée par les objets à

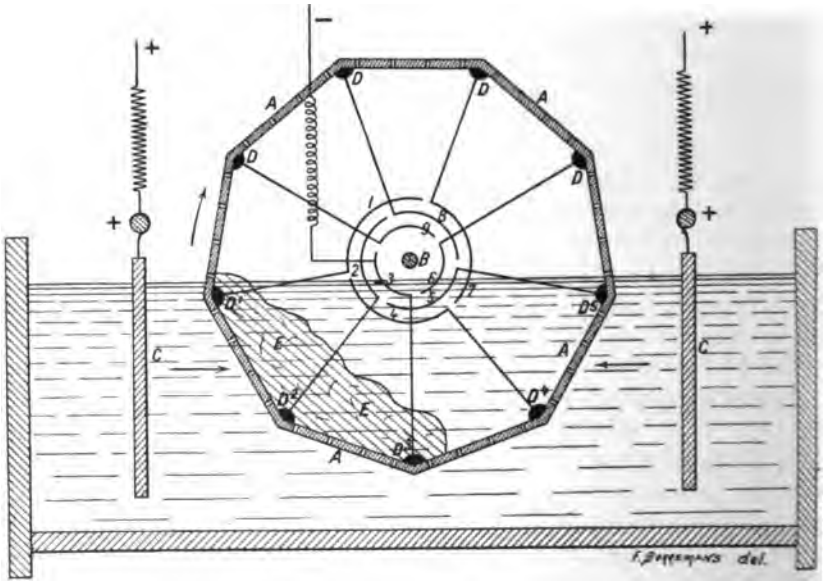



Fig. 188.— Figure schématique de l'appareil de M. Pascalis (d'après Brochet, *Revue intern. d'électr.*).

nickeler placés à l'intérieur d'un tonneau percé de trous, plongeant dans le bain. Les objets à nickeler sont mis en rapport avec le conducteur électrique à l'aide d'un dispositif très simple imaginé par M. Pascalis.

Lorsque le tonneau tourne, les objets sont agités les uns sur les autres, ce qui est avantageux pour donner au dépôt un brillant particulier.

La composition du bain est celle-ci :

| | |
|---|---|
| Sulfate de nickel pur | 700 grammes. |
| Sulfate de nickel et d'ammoniaque | 300 — |
| Sel excitateur | 150 à 300 — |
| Eau | 10 litres. |

Il ne faut forcer la dose de sel excitateur que si les objets à nickeler présentent des creux plus profonds.

Lorsque l'acidité du bain disparaît, il faut ajouter de l'acide sulfurique par doses de 1 décigramme par litre de bain.

La vitesse de rotation du tonneau ne doit pas dépasser 55 tours par minute.

Il faut que les objets ne remplissent pas tout à fait la moitié du tonneau mais plus du tiers, surtout si le tonneau est à plusieurs compartiments.

Un courant trop fort produit le levage du dépôt; un courant trop faible donne un dépôt trop sombre.

Les pièces retirées du tonneau sont lavées avec une solution de cyanure à 50 ou 100 grammes au litre, puis à l'eau pure, fraîche et courante.

On les sèche en les faisant tourner dans un tonneau contenant de la sciure et tournant à 50 tours par minute.

## COBALT Co = 59

**État naturel.** — Le cobalt se trouve dans la nature combiné au soufre, à l'arsenic et à l'oxygène et souvent à deux de ces éléments à la fois.

La *smaltine*, ou speisscobalt, peut être représentée par la formule $CoAs^2$ dans laquelle une partie du cobalt peut être remplacée par du nickel et du fer. Si le nickel est plus abondant que le cobalt, le minéral prend le nom de *cloanthite*, et de *safforite* lorsque c'est le fer qui s'est substitué au cobalt.

La smaltine est cubique, d'un blanc d'étain ou d'un gris d'acier; elle se trouve en masses cristallines ou compactes. Elle accompagne les autres minerais de cobalt et de nickel et souvent ceux d'argent. Sa densité est comprise entre 6,4 et 7,2. Elle est fragile et donne une poussière gris noirâtre. Sa dureté varie de 5,5 à 6.

Dans le tube ouvert, elle donne un sublimé d'anhydride arsénieux; dans le tube fermé, elle laisse un anneau d'arsenic.

L'acide azotique la dissout en donnant de l'acide arsénique; la solution est rose si le minéral est presque pur, jaune si le nickel et le fer sont en notables proportions.

La smaltine fond en un globule de sous-arséniure sur le charbon.

On la trouve en France, à Allemont (Isère); en Allemagne, à Schneeberg, à Freiberg, à Annaberg (Saxe), à Riechelsdorff (Hesse); en Bohême, à Joachimsthal; en Suède, à Tunaberg; en Angleterre, dans le pays de Cornouailles; en Amérique (État de Missouri).

Lorsque la smaltine contient du bismuth, on l'appelle *Bismuth-Kobalterz* (Rammelsberg).

La *cobaltine* ou cobalt gris, ou Kobaltglanz, est un sulfoarséniure de for-

mule CoAsS. Les cristaux cubiques, dont la forme est identique à celle de la pyrite, se présentent en masses compactes, d'un vif éclat métallique. Elle renferme parfois un peu de fer.

Sa poussière est gris noirâtre ; sa dureté est 5,5 ; sa densité 6,0 à 6,3.

L'acide azotique la dissout en se colorant en rouge et en formant de l'acide arsénique.

Dans le tube ouvert, il y a formation de gaz sulfureux.

Dans le tube fermé, il se sublime du sulfure d'arsenic.

La cobaltine fond sur le charbon en dégageant l'odeur d'arsenic.

On rencontre ce minéral en Suède, en Norvège, en Allemagne (Silésie et Westphalie), en Russie (Caucase).

L'*asbolane*, ou cobalt oxydé noir, est un mélange noir, compact ou terreux d'oxyde de cobalt (20 à 33 p. 100) et de peroxyde de manganèse hydratés. Il se trouve en Nouvelle-Calédonie.

La *skutterudite* est un arséniure de formule $CoAs^3$ renfermant des traces de fer et de soufre, d'un gris de fer, cristallisant en cubes, cubo-octaèdres et dodécaèdres rhomboïdaux.

Les caractères sont ceux de la smaltine.

Sa densité varie de 6,74 à 6,84 ; sa dureté est 6.

On la trouve à Skutterud près de Modum (Norvège).

La *linnéite*, ou coboldine (Beudant) ou siégénite (Dana), est un sulfure de cobalt et de nickel avec du fer et du cuivre répondant à la formule générale $R^3S^4$.

Elle cristallise dans le système cubique, en cristaux d'un gris d'acier, quelquefois rougeâtres à la surface, d'un éclat vif.

La linnéite est soluble dans l'acide nitrique avec séparation de soufre. Dans le tube fermé, elle donne un sublimé de soufre et fond sur le charbon en un globule métallique en répandant des fumées sulfureuses et arsenicales.

Sa densité est 4,8 à 5 ; sa dureté 5,5.

On la trouve dans le gneiss avec chalcopyrite à Bastnaës (Suède), à Siegen (Prusse) avec de la barytine et de la sidérose.

On trouve encore du cobalt sous la forme d'enduits de couleur rose appelés *fleurs de cobalt*.

Ils sont formés d'arséniate de cobalt.

On a trouvé du cobalt dans les météorites.

On a prétendu que la pluie rouge qui est tombée sur la ville de Bruges en 1819 contenait du chlorure de cobalt en dissolution.

On extrait encore le cobalt de résidus industriels, tels que les speiss provenant de la préparation du smalt.

Historique. — On trouve en Égypte des enduits céramiques dont la matière colorante est à base de cobalt. Davy a prétendu qu'il en est de même de certains vases grecs et romains.

Théophraste appelle *bleu mâle* une substance qui semble être un bleu de cobalt.

Basile Valentin et Paracelse parlent du cobalt. Le mot *cobalt* vient de *Kobold*, nom donné à certain demi-dieu des mines qui avait la réputation de faire des plaisanteries aux mineurs, de leur cacher leurs outils par exemple. C'était Kobold qui s amusait, dit-on, à dessiner ces images d'animaux que l'on trouve sur certaines roches (animaux fossiles).

Comme on eut beaucoup de peine à extraire le cobalt de son minerai, on pensa que c'était Kobold qui avait accumulé les difficultés et, par esprit de représailles, on donna au nouveau métal le nom du génie malicieux.

C'est Christoph Schurer, de Platten (Bohême), qui retrouva au XVI[e] siècle la préparation du smalt employé pour colorer les verres en bleu.

Cette couleur fit longtemps l'objet d'un commerce qui resta dans la main des Hollandais.

En 1736, Brandt isola le cobalt ; le produit obtenu n'était pas pur.

**Propriétés du cobalt.** — Le cobalt est ordinairement blanc rougeâtre, mais lorsqu'il est pur il est blanc d'argent. Il est très ductile et très malléable. Il peut être soudé à lui-même par martelage à chaud.

Sa densité est 8,6. Son point de fusion est supérieur à 1600°.

On lui donne des propriétés avantageuses en le combinant à de petites quantités de magnésium ou de manganèse. Des traces de manganèse le rendent plus blanc que le nickel et permettent de le souder à la température du rouge blanc au fer et à l'acier.

Il ne s'oxyde qu'au rouge. Ses oxydes sont réduits au rouge par l'hydrogène, qui donne un métal pyrophorique capable de dissoudre cent fois son volume d'oxygène.

Il s'unit directement au fluor, au chlore, au brome, à l'iode, au soufre, au sélénium, au phosphore, à l'arsenic, à l'antimoine, au silicium et au carbone. M. Moissan (1) a montré qu'à la température du four électrique le cobalt est capable de dissoudre du carbone qu'il abandonne ensuite sous la forme de graphite.

Les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique étendus dissolvent le cobalt avec dégagement d'hydrogène.

L'acide nitrique monohydraté ne l'attaque pas à froid, mais à chaud il y a dissolution rapide du métal.

## MÉTALLURGIE DU COBALT

Pour obtenir le cobalt en partant des arséniures et sulfoarséniures, on chauffe 1 partie de minerai avec 3 parties de carbonate de potassium sec et 3 parties de soufre. On obtient, en reprenant la masse par l'eau qui dissout le sulfoarséniure de potassium soluble, un résidu insoluble de sulfure de cobalt.

Il faut éviter de chauffer à une température trop élevée dans cette attaque du minerai ; mais, pour que la réaction soit complète, on répète deux fois la même opération et l'on ajoute un mélange de sulfate de potasse et de charbon.

Le sulfure de cobalt est ensuite dissous dans les acides sulfurique ou chlorhydrique. On précipite la solution par le carbonate de soude mis en quantité exactement suffisante pour précipiter le fer ; puis, on sature la solution par l'hydrogène sulfuré qui précipite le cuivre.

On filtre et on additionne le liquide de carbonate de soude en s'arrêtant au moment où le précipité qui se forme et qui est rose deviendrait vert (2) pour une quantité plus grande de carbonate alcalin.

(1) H. Moissan, *Le Four électrique*, p. 152. Paris, Steinheil, 1897.

(2) Le précipité vert serait dû à la formation d'un hydrocarbonate de nickel qui ne se précipite qu'après le cobalt.

Le carbonate de cobalt rose est filtré, lavé, séché et calciné. On obtient ainsi le protoxyde de cobalt qui est vert foncé lorsqu'il est anhydre. Son hydrate est rose.

Pour avoir le cobalt, on réduit le protoxyde par le charbon mêlé à l'oxyde sous la forme d'amidon ou de farine.

L'opération se fait dans un creuset de terre placé dans un autre creuset de terre plus grand, l'intervalle des deux creusets étant garni de charbon de bois en poudre.

Il est bon de fondre une seconde fois, à très haute température, le métal ainsi obtenu avec un peu d'oxyde de cobalt pour éliminer le carbone combiné au cobalt métallique.

Winkler a indiqué les précautions nécessaires à observer dans cette opération : on introduit du cobalt pulvérulent, puis un peu d'oxyde de cobalt, puis les morceaux compacts de cobalt dans un creuset de porcelaine. Ce creuset est mis dans un creuset de Hesse, l'intervalle des deux creusets étant rempli de magnésie. Le creuset de Hesse est placé dans un creuset de graphite brasqué avec une argile réfractaire. On lute le couvercle avec un mélange de kaolin et de silicate de soude. On réserve une petite ouverture pour le départ des gaz

Ce triple creuset est chauffé dans un four sous la grille duquel on fait arriver de l'air sous pression. On commence avec le charbon de bois et on continue avec du coke.

Après vingt minutes de chauffe à très haute température, on retire le creuset et on coule le métal dans un moule en sable sec sur le bord duquel on a placé une mèche imbibée de pétrole dont la combustion donne une flamme réductrice qui empêche l'oxydation du cobalt fondu au contact de l'air.

On modifie avantageusement les propriétés du cobalt en le fondant avec du magnésium ou avec du manganèse (d'après Wiggin, de Birmingham).

Pour lui ajouter le magnésium sans provoquer d'explosion, on l'introduit dans le cobalt fondu par une petite ouverture ménagée dans le couvercle du creuset. Des traces de magnésium se combinent ainsi au cobalt.

Pour le manganèse, on ajoute 1,5 à 3 p. 100 de ce métal au cobalt fondu un peu avant la coulée.

On peut, en Angleterre, où l'on fabrique de grandes quantités de chlore par le bioxyde de manganèse, traiter les résidus de l'opération pour en extraire le cobalt. Ces boues peuvent renfermer jusqu'à 5 kilogrammes de cobalt et $2^{kg},5$ de nickel par tonne.

W. Strahl (1) a breveté un procédé pour le traitement du minerai de cobalt provenant du traitement de lessives cobaltifères. Il soumet le minerai à un grillage oxydant, puis il l'imprègne d'une solution étendue de chlorure de magnésium et il l'abandonne à l'air. Le métal passe à l'état de chlorure soluble et il se forme, paraît-il, un sel magnésien basique insoluble.

Les eaux contenant le cobalt sont précipitées par un sulfure alcalin ou alcalino-terreux. Le sulfhydrate d'ammoniaque est bon. Le précipité de sulfure de cobalt est traité par l'acide acétique et par l'acide sulfureux. Ainsi, l'on obtient la dissolution des impuretés et l'on évite le dégagement d'hydrogène sulfuré.

(1) W. Strahl, à Niederfischbach près de Kirchen-sur-la-Sieg. Brevet allemand n° 58417.

**Extraction du cobalt de l'asbolane.** — Il y a une vingtaine d'années, l'industrie du cobalt était entièrement aux mains des Allemands, en Saxe, et des Anglais. La découverte de mines de cobalt de la Nouvelle-Calédonie vint favoriser l'exploitation de ce métal par les Français.

La fabrication a commencé en France, en 1884, dans les usines Malétra, et il a fallu sept années pour que le marché fût gagné par les industriels français aidés par les droits de douane qui sont venus frapper le cobalt étranger.

On connaissait le minerai calédonien avant 1884, mais son exploitation par les usines Malétra (de Rouen) n'a été faite que lorsqu'elles ne réalisèrent plus de bénéfices suffisants dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque. Elles cherchèrent alors à préparer le cobalt et ses sels.

Le marché des minerais de cobalt est à Londres, parce que les compagnies anglaises le transportaient au prix de 15 à 18 francs la tonne, tandis que la compagnie française prenait 51 francs.

Le minerai de la Calédonie est formé d'asbolane, dont la teneur en cobalt, très variable, n'est jamais inférieure à 2 p. 100. Une analyse a donné :

| | |
|---|---|
| Peroxyde de manganèse | 18 |
| Protoxyde de cobalt | 3 |
| — de nickel | 1,25 |
| Silice | 8 |
| Peroxyde de fer | 30 |
| Alumine | 5 |
| Chaux | 1 |
| Magnésie | 1 |
| Perte à la calcination (eau et oxygène dégagé) | 32,75 |
| | 100,00 |

Le minerai en poudre fine est traité par le sulfate de fer, et on agite le tout par des jets de vapeur d'eau. Le cobalt, le nickel, le manganèse se dissolvent à l'état de sulfates. Le fer du sulfate de fer et du minerai reste insoluble à l'état d'oxyde, ainsi que l'alumine et la silice.

La solution des sulfates de cobalt, de nickel et de manganèse est traitée par le sulfure de sodium; le cobalt, le nickel et un peu de manganèse se précipitent. Le sulfate de fer qui sert à attaquer le minerai est obtenu en dissolvant les débris de fer dans le bisulfate de soude qui est un résidu de l'usine. On obtenait en même temps du sulfate de soude que l'on pouvait tranformer en sulfure de sodium facilement.

Les sulfures sont envoyés au filtre-presse, puis traités par une dissolution de chlorure de fer qui dissout le manganèse (1).

Les sulfures de cobalt et de nickel sont transformés en sulfates par grillage et la masse est reprise par l'eau.

La solution additionnée de chlorure de calcium laisse déposer le sulfate de chaux, tandis que le liquide retient les sels de cobalt et de nickel solubles qui sont devenus des chlorures.

La dissolution des chlorures est alors divisée en deux parts : dans la *première*, on ajoute de la chaux qui précipite les oxydes de nickel et de cobalt. Ces oxydes sont lavés, puis peroxydés par un courant gazeux formé d'air et de chlore.

(1) Cette dissolution est traitée par la chaux, ce qui donne un précipité riche en manganèse qui est joint aux boues traitées par le procédé Weldon.

La *deuxième portion* de la solution des chlorures est ajoutée à la masse boueuse des peroxydes de nickel et de cobalt, et l'on agite le tout à l'aide d'un jet de vapeur d'eau.

Le peroxyde de nickel se réduit en protoxyde qui se dissout en insolubilisant sous forme de peroxyde une quantité équivalente de cobalt. On ajoute encore de la solution des chlorures en quantité suffisante pour que le peroxyde de cobalt seul reste insoluble. Le protoxyde de nickel sera précipité par la chaux dans les liqueurs ne contenant plus de cobalt.

Les oxydes sont lavés, pressés, séchés, calcinés et traités par les procédés connus.

*Traitement des minerais de cobalt et de nickel par le procédé Manhès* (1). — Ce procédé consiste à mettre les mattes sulfureuses dans un convertisseur à garnissage basique. Le cobalt, plus avide d'oxygène que le nickel, passera dans la scorie avec le fer et une partie du soufre. On élimine le fer par le borate de chaux et on oxyde le soufre par le chlorure de chaux. Nous avons déjà assez parlé de ce procédé dans la métallurgie du nickel pour qu'il ne soit pas nécessaire de nous y arrêter (Knab, *loc. cit.*).

**Procédés électro-chimiques.** — Avant de s'être proposé de préparer le cobalt par électrolyse, les chimistes ont cherché à provoquer, par ce procédé, un dépôt de cobalt sur d'autres métaux.

Le cobalt déposé ainsi sur le cuivre lui donne l'aspect de l'argent. Il ne s'oxyde pas aussi facilement que le fer et se laisse attaquer par les acides faibles, ce que ne fait pas le cuivre, et ce qui peut être avantageux. Il donne une dureté plus grande que celle du nickel ou du fer aux métaux qu'il recouvre.

En 1862, Becquerel fut le premier à réaliser le dépôt galvanique du cobalt.

En 1875, Bœttger électrolysait une solution contenant 40 grammes de chlorure de cobalt, 20 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque, 20 centimètres cubes d'ammoniaque et 100 centimètres cubes d'eau.

En 1871, Stolba faisait le cobaltage des objets métalliques en les plongeant dans une dissolution de sulfate de cobalt bouillante renfermant 5 à 18 p. 100 de chlorure de zinc. L'ébullition durait une heure.

Gaiffe, en 1878, électrolysait une dissolution de sulfate double de cobalt et d'ammoniaque. L'anode était en platine et la cathode était formée de l'objet à recouvrir de cobalt.

L'objet devait être déjà fixé au conducteur avant d'être plongé dans le bain: sans cette précaution, le dépôt de cobalt produisait des marbrures d'un effet fâcheux.

A. Watt (2) s'est proposé de substituer le cobalt au nickel pour les dépôts galvaniques sur laiton, cuivre, acier et fer. Le cobalt est plus blanc; il faut une quantité trois fois moins considérable du sel métallique pour constituer un bain et on peut employer un courant plus faible. Watt employait le sulfate double de cobalt et d'ammoniaque (31 grammes par litre d'eau). Il faut un courant de 2 volts et de 0,8 ampère. Les anodes sont des plaques de cobalt

(1) Brevet français n° 235597, 1894.
(2) A. Watt, *Scient fic American*, 62-278.

laminées. Les objets à recouvrir sont à la cathode. Une bonne condition à observer est que la surface de l'anode soit le tiers environ de celle de la cathode. La préparation de l'objet est la même que lorsqu'il s'agit de nickeler.

Il est important de maintenir la densité du bain de cobalt à un degré constant, soit 1,015 à 15°.

On peut déposer plusieurs couches de cobalt sur un même objet, ce que l'on ne fait pas avec le nickel.

Watt pensait que les applications seraient les mêmes que pour le nickelage.

A. Cahn et E. Salomon (1), à Gothingen, utilisent, pour la séparation des métaux cobalt et nickel, la propriété que possède le premier de ces éléments de se séparer de sa solution de nitrate à l'anode, sous forme de peroxyde. Le nickel forme un enduit à la cathode.

*Préparation du cobalt pur par la voie électro-chimique.* — Je citerai la méthode qui a été suivie par Bischoff et Thiemann pour préparer le cobalt pur qui a servi à Cl. Winkler pour la détermination du poids atomique du cobalt (2).

On mélange du sulfate de cobalt pur avec du sulfate d'ammonium, et pour obtenir ce résultat on fait bouillir du chlorure purpuréo-cobaltique avec de l'acide sulfurique de manière que l'électrolyte contienne :

250 cent. cubes de solution de sulfate de cobalt (contenant 11$^{gr}$,64 de cobalt par litre).
30 grammes de sulfate d'ammoniaque.
50 — d'ammoniaque de densité 0,905.
250 — d'eau.

La cathode était une plaque de nickel polie de 9$^{cm}$,0 de longueur et 7$^{cm}$,6 de largeur, et on prenait comme anode une lame de platine.

L'intensité du courant s'élevait à 0,8 ampère, avec 3,2 volts de tension. La précipitation fut terminée au bout de trente heures et fournit 2$^{gr}$,90 de cobalt dont 2$^{gr}$,20 se laissèrent bien détacher de la cathode.

Le métal ainsi préparé perdit 0,15 p. 100 par calcination dans un courant d'hydrogène. Il avait l'aspect du zinc (Voir Borchers, *loc. cit.*).

**Séparation du cobalt et du nickel.** — *Herrenschmidt et Capelle* séparent le cobalt du nickel en suroxydant le mélange de leurs oxydes par un courant d'air, puis attaquent le mélange par un acide étendu qui ne dissout que l'oxyde de nickel.

*James Hope* (3) sépare quantitativement le cobalt et le nickel à l'état de sulfures purs. Pour cela on élimine le fer, l'aluminium et le chrome à l'état d'acétates basiques, et la solution contenant le nickel et le cobalt est traitée par l'hydrogène sulfuré après avoir été acidulée par l'acide acétique pour empêcher le manganèse de se précipiter en même temps.

Les sulfures de nickel et de cobalt sont traités par l'eau régale et la solution est évaporée à sec en présence d'un petit excès d'acide sulfurique.

On reprend par l'eau chaude; on ajoute une solution de phosphate d'am-

(1) Brevet allemand n° 102370, 1898.
(2) Bischoff et Thiemann, *Zeit. f. anorg. Chem.*, VIII, 1895.
(3) James Hope, *Journ. of the Soc. of. Chem. Ind.*, 1890.

moniaque aussi concentrée que possible, et l'on en verse de manière qu'il y ait quatre fois plus en poids de phosphate d'ammoniaque que de cobalt et de nickel ensemble. On précipite alors à l'ébullition le cobalt par l'ammoniaque sans excès, car un excès amènerait la précipitation du nickel. Il se forme un précipité rose de phosphate ammoniaco-cobaltique, $PO^4.Co.AzH^4$, qui, s'il y a beaucoup plus de nickel que de cobalt, devra être redissous dans de l'acide sulfurique dilué et reprécipité comme précédemment.

On réunira les deux solutions contenant le nickel.

Le précipité est séché, calciné et pesé à l'état de phosphate de cobalt violet. Le poids trouvé multiplié par 0,403 donne le poids de cobalt cherché.

On peut, dans la solution du nickel, précipiter ce métal par électrolyse.

Les résultats obtenus par cette méthode sont très satisfaisants.

R. von Reis et E. Wiggert (1) ont donné la méthode suivante pour doser le cobalt :

On commence par neutraliser la solution contenant le cobalt si elle est acide et l'on évapore à sec.

L'acide sulfurique, s'il y en a, sera précipité par l'azotate de baryte en excès. La liqueur est étendue à 300 centimètres cubes et additionnée de 5 à 10 centimètres cubes d'un lait d'oxyde de zinc. On fait bouillir et on ajoute du permanganate de potasse de manière que ce sel soit en léger excès (5 ou 10 centimètres cubes). Après dix minutes d'ébullition, on ajoute 30 centimètres cubes d'une solution de chlorure de zinc faite en mêlant parties égales d'acide chlorhydrique de densité 1,15 et d'oxyde de zinc mis en suspension dans de l'eau. On titre ensuite l'excès de permanganate au moyen d'une solution titrée d'acide arsénieux.

La solution de permanganate est titrée avec une solution de cobalt d'un titre connu.

Les résultats obtenus par ce procédé sont assez bons.

**Usages du cobalt.** — Le cobalt est surtout employé pour la préparation du smalt et du bleu Thénard qui est une combinaison d'oxyde ou d'arséniate de cobalt avec de l'alumine.

Les alliages du cobalt sont peu employés. Le dépôt galvanique du cobalt, qui paraît avoir de l'intérêt, n'est pas très usité. La toxicité des sels de cobalt, sans être très grande, peut cependant en restreindre l'emploi.

L'application véritablement industrielle du cobalt reste donc dans la fabrication du smalt appelé aussi bleu de Saxe ou bleu de safre, ou émail de cobalt, empois de cobalt, verre de cobalt, etc.

Le smalt est un verre coloré en bleu par du protoxyde de cobalt et c'est un verrier bohémien, Christoph Schurer, qui en a indiqué la préparation en 1540.

On fabrique cette belle couleur en Norvège, en Suède, en Bohême, en Saxe, en Prusse et en Écosse.

L'outremer artificiel en a restreint la fabrication annuelle à 1000 tonnes environ.

(1) R. von Reis et E. Wiggert, *Zeit. f. angen. Chem.*, 1890, p. 695.

# MÉTALLURGIE DU FER

## LES MINERAIS DE FER

Le fer existe sous diverses combinaisons ; on trouve aussi du fer natif. Dans les météorites, il est associé au cobalt, au nickel, etc... Nordenskiöld en 1870, à Disco en Groënbourg, en a trouvé de grandes masses. Dans nos climats il serait transformé en oxyde hydraté.

Un bon minerai contient au moins 30 p. 100 de fer ; on peut employer un minerai à 25 p. 100 et, comme adjuvant des fondants, des minerais à 15 p. 100 et même moins. Les conditions accessoires telles que la nature du laitier à employer, le prix du combustible, le transport sont à considérer dans une large mesure.

Les minerais sont : 1° Le *fer carbonaté spathique.* Il est avantageux parce qu'il se réduit facilement s'il a subi un grillage préalable et parce qu'il contient du manganèse (pour les fontes Spiegel, Bessemer, etc.).

Il se trouve dans l'Europe centrale (Hartz, Hongrie, etc.).

2° La *sphérosidérite* et analogues. Ce sont des carbonates de fer mêlés d'argile et pas nettement cristallisés (Silésie, France, Hongrie, etc.) mêlés de pyrite, de galène et de blende.

3° L'*hématitebrune* (lorsqu'elle est pure, sa composition est $2\,Fe^2O^3, 3\,H^2O$). Lorsqu'elle est associée avec un peu de carbonate de fer, et que son pourcentage est assez élevé en phosphore, elle forme des petits grains qu'on trouve en Lorraine et dans le Luxembourg (minettes).

4° L'*hématite rouge.* C'est le sexquioxyde $Fe^2O^3$ sans eau. Les variétés pures sont : le fer oligiste, spéculaire, l'hématite oolithique, etc., surtout en Espagne.

5° *Minerais magnétiques* ($Fe^3O^4$) de forme à peu près cubique; c'est le minerai le plus riche s'il est pur. Il contient souvent beaucoup de titane qui nuit à la fusibilité des laitiers.

6° *Produits accessoires riches en fer :* scories ferrugineuses et pyrites grillées.

J'ai parlé des minerais de manganèse dans le chapitre de l'Industrie du chlore. J'observerai seulement que lorsqu'ils contiennent du phosphore, leur valeur est plus faible parce que ce corps passe dans le métal, ce qui nuit à ses usages.

### Fondants.

On appelle *fondants* des composés chimiques qui ont pour but, en agissant chimiquement sur les gangues (ou corps étrangers des minerais), de donner

des laitiers dont la composition et la température de fusion favorisent l'opération métallurgique en vue.

Ainsi, l'on prend souvent le calcaire (56 p. 100 de CaO + 44 p. 100 de $CO^2$ qui, avec la silice ou l'alumine, donne un laitier qui convient aux neuf dixièmes des minerais employés. L'on prend quelquefois la chaux vive, et aussi la dolomie (60 p. 100 de $CO^3Ca$ + 40 p. 100 de $CO^3Mg$ environ).

On évite les calcaires phosphoreux (ceux qui contiennent des fossiles par exemple), si l'on ne veut pas avoir de phosphore dans le produit fabriqué.

On se sert rarement de fluorure de calcium à cause de son prix ; mais il abaisse le point de fusion du laitier, ce qui peut être utile. Quelquefois on le mélange seulement au calcaire.

### Préparation des matières constituant les lits de fusion.

Les opérations consistent en : *cassage*, *lavage*, *grillage*, *amélioration* des minerais par l'air et par l'eau (lessivage).

**Cassage.** — Lorsque les opérations doivent avoir lieu dans les fours peu profonds on casse le minerai et le fondant en morceaux de la grosseur d'un pois ou d'un haricot ; dans ceux dits petits hauts fourneaux, au bois, on réduit les morceaux à avoir la grosseur d'une noisette ; dans les hauts-fourneaux au coke on leur donne la grosseur du poing au moins. Il faut que les gaz puissent circuler facilement.

**Lavage.** — Il a pour but d'enlever le sable et l'argile inutiles ou nuisibles et mêlés au minerai en grains.

Il se fait dans des tambours ou trommels rotatifs.

**Grillage.** — Il a pour but, lorsqu'il est question du minerai de fer, de le transformer en sesquioxyde de fer plus facilement réductible que le protoxyde, d'enlever les éléments du gaz carbonique et, ce qui a moins d'importance, de l'eau du minerai. Il enlève le soufre si on fait agir la chaleur très fortement et l'air et il ne reste que $Fe^2O^3$. Il ne faut pas griller trop fort si on n'a pas pour but d'enlever le soufre ou si l'on n'a pas un minerai trop compact. Le grillage enlève l'arsenic.

Le grillage a été trop poussé si l'on voit dans le minerai des parties agglomérées par la scorification. En général, on évite la fusion ; on peut rendre un minerai plus poreux en l'exposant plusieurs fois à une température élevée ou mieux en l'étonnant.

Un lavage est souvent bon après grillage. On doit griller le calcaire et la dolomie lorsqu'on peut les employer comme fondants avec le Bessemer (scories basiques, procédé Bessemer-Thomas).

Après grillage, le minerai doit se briser avec facilité entre les doigts.

L'opération du grillage se fait dans des fours spéciaux, sortes de petits hauts fourneaux de forme très basse.

Dans ces fours, on verse à la brouette et on égalise au râteau des couches successives de combustible et de minerai en mettant des couches de plus en

plus minces de combustible et de plus en plus épaisses de minerai, de telle sorte qu'il n'y ait plus que du minerai chauffé par les gaz de la combustion en haut du four. On fait circuler l'air par suite de la forme donnée au four.

Le combustible est formé de copeaux de bois, de scories, d'aiguilles de pin (par exemple), de charbon de bois (quelquefois de tourbe) ; c'est le *lit de grillage*.

**Amélioration par l'air ou l'eau.** — L'air aidé de la chaleur et de l'humidité provoque des fissures ; souvent, la gangue se sépare *spontanément* ainsi des minerais ; la pluie enlève les sulfates provenant de l'oxydation des sulfures (surtout des minerais grillés). La gelée de l'eau qui a pénétré les minerais les brise et les réduit en petits morceaux. Le lessivage fait le même effet que la pluie. Tout cela sert surtout à enlever le soufre. Mais le minerai exposé est un capital qui dort.

Les minéraux dont je viens de parler sont ceux dont on extrait le fer.

Il paraît établi que là où se trouvaient des minerais de fer purs, on a travaillé le fer avant le cuivre et par suite avant le bronze qui est un alliage de cuivre et d'étain.

La production du fer a atteint des quantités énormes : États-Unis, 9 350 000$^t$, Grande-Bretagne, 8 030 000$^t$ ; Allemagne et Luxembourg, 4 660 000$^t$ ; France, 1 970 000$^t$.

Nous nous sommes occupés des minerais. D'après notre classification des agents nécessaires à la sidérurgie, nous devons parler des combustibles.

Mais il importe d'examiner avant en quoi consistent les phénomènes de combustion et de réduction et quelles sont les propriétés du fer sous le rapport de sa facilité à s'oxyder et sous celui de la réduction de ces oxydes.

## Notions sur les phénomènes de combustion et de réduction.

Le mot *combustion* veut dire combinaison d'un élément ou d'un radical avec l'oxygène ou avec un métalloïde quelconque, cette combinaison ayant lieu avec dégagement de chaleur.

La *réduction*, c'est l'inverse. C'est la destruction d'une combinaison oxygénée ou la séparation d'un métal et d'un métalloïde.

Les *corps réducteurs* que l'on choisit sont surtout le carbone et l'oxyde de carbone ; l'hydrogène est moins important. Quelquefois, on prend le fer lui-même, le manganèse, le silicium, le phosphore, l'aluminium. L'expérience a appris que :

1° Le meilleur réducteur aux basses températures est l'oxyde de carbone ;

2° Le carbone est réducteur d'autant plus énergique que la température est plus grande ;

3° Le carbone est le seul réducteur aux températures très hautes.

On appelle corps facilement réductibles ceux qui cèdent leur oxygène à l'oxyde de carbone, et difficilement ceux qui ne perdent leur oxygène qu'à la chaleur blanche, c'est-à-dire au contact du charbon.

L'hydrogène se comporte comme l'oxyde de carbone, au point de vue de la réduction. Il faut prendre d'autant plus d'oxyde de carbone et d'hydrogène que la température est plus grande.

Le carbone agit comme réducteur sur l'eau en donnant de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique ; on a : $C + H^2O = CO + 2H$, si t° grand, et $C + 2H^2O = CO^2 + 2H^2$ si t° plus petit.

C'est le gaz à l'eau.

Quelquefois la présence d'un troisième corps est avantageuse dans la réduction. Ainsi, la silice n'est pas réduite par le charbon, mais elle l'est par le mélange de carbone et de fer, parce que le silicium a de l'affinité pour le fer.

La combustion est complète si le produit ne contient plus d'éléments ou de radicaux combustibles. Elle n'est pas toujours désirable : ainsi, on ne voudra pas brûler le carbone à l'état d'anhydride carbonique si l'on veut faire une réaction réductrice parce que l'anhydride carbonique pourrait agir comme oxydant. On préférera obtenir de l'oxyde de carbone.

La formation de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique par l'action de l'air sur le charbon dépend, outre la température, des proportions réagissantes de carbone et d'air.

Ainsi, dans les fours chauffés par un jet de vent entraînant du carbone pulvérisé, la formation de l'acide carbonique est favorisée par un excès d'air.

Dans le four à cuve, le carbone descend et l'air le traverse en montant ; on a d'autant plus d'oxyde de carbone que la masse de charbon est en couche plus épaisse.

Pour avoir une combustion complète, il faut prendre du coke dense plutôt que du coke poreux, et plutôt le coke poreux que le charbon de bois, et employer le combustible en gros morceaux. Enfin, l'air sous forte pression ou sans grande vitesse se présentant sous un volume plus petit donne plutôt de l'oxyde de carbone. Donc, beaucoup d'air, mais passage lent.

Naumann et Pistor ont reconnu que l'acide carbonique joue le rôle d'oxydant à une température inférieure à celle de sa dissociation (1 200°) en présence du charbon de bois :

$$CO^2 + C = 2CO$$

par suite de l'affinité du carbone pour l'oxygène.

Akermann a montré que l'acide carbonique avec le charbon de bois

à 319° ne donne pas d'oxyde de carbone,
à 393° il en produit 0,4 p. 100 des gaz sortants,
et à 918° la proportion est 1,30 p. 100 —

De même, on a vu que l'eau commence à se dissocier à + 1000° sous la pression 760$^{mm}$, et finit de l'être totalement à 2500°. Donc, elle agit comme oxydant entre ces températures et d'autant plus qu'on s'éloigne plus de 1 000°.

Si l'oxyde de carbone est en excès, il réduit la vapeur d'eau.

On a alors : $CO + H^2O = CO^2 + 2H$ ; on peut avoir l'inverse si l'hydrogène est en excès : $CO^2 + 2H = CO + H^2O$, parce que l'acide carbonique est dissocié à 1 200°.

Lorsqu'on brûle des carbures d'hydrogène, c'est d'abord l'hydrogène plus combustible qui brûle, puis le charbon, de sorte que, si la combustion est incomplète, il reste des carbures plus riches en carbone, d'où la production de fumée, de suie, de goudron, qui ne se produisent pas si la combustion est complète.

Les règles à observer pour avoir une combustion complète (1) sont les suivantes :

1° Il faut un grand excès d'air si l'on emploie des combustibles qui brûlent avec flamme et en général avec ceux qui contiennent des hydrocarbures.

Il faut un moins grand excès d'air si les morceaux sont plus gros, si la pression est plus faible, si la chaleur dans la chambre à combustion est plus élevée.

2° La combustion exige plus d'air mais est plus complète si le combustible est très divisé, à cause des surfaces de contact; c'est le cas des combustibles gazeux ou en poussière. Ceci paraît en contradiction avec ce qui a été dit des gros morceaux de combustible, mais aussi ceci n'est pratiquement vrai qu'avec un très fort excès d'air.

3° Les matières inertes (azote par exemple) rendent plus difficile une combustion complète.

**Production de la chaleur par les oxydations et températures de combustion atteintes par les éléments de la sidérurgie.** — Je rappelle qu'on appelle calorie, la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température d'un kilogramme d'eau.

Les quantités de chaleur dégagées par la combustion des principaux éléments de la sidérurgie sont résumées dans le tableau suivant :

1° $1^k$ de C se combinant à $\frac{4^k}{3}$ O donnent $\frac{7^k}{3}$ CO en dégageant $2473^{cal}$.

$1^k$ C se combinant à $\frac{8^k}{3}$ O donnent $\frac{11^k}{3}$ $CO^2$ avec $8080^{cal}$.

On remarque que lorsque les quantités d'oxygène sont comme 1 et 2, les quantités de chaleur dégagée sont comme 1 et 3.

2° $\frac{7^k}{3}$CO contenant $1^k$ de C se combinent avec $\frac{4^k}{3}$ d'O pour donner $CO^2\left(\frac{11^k}{3}\right)$ avec un dégagement $= 8080 - 2473 = 5607^{cal}$.

3° $1^k$ H se combine avec $8^k$O en donnant $28700^{cal}$ et en fournissant $9^k$ de vapeur $H^2O$.

4° $1^k$ $CH^4$ se combine à $4^k$O pour donner $3^k$ $[2(H^2O) + CO^2]$, avec un dégagement de $12000^{cal}$.

5° $1^k$ Fe (fil de fer Dulong) brûlant dans O donne $Fe^3O^4$ et dégage $1648^{cal}$.

$1^k$ Fe + O dégage $1796^{cal}$ s'il donne $Fe^2O^3$ ;
$1^k$ Fe + O dégage $1350^{cal}$ s'il donne FeO.

*Nota.* — La *réduction* de ces oxydes absorbe la même quantité de chaleur que la combustion en dégage.

6° $1^k$ Mn pour donner MnO dégage $1723^{cal}$ } dans sa combustion.
$1^k$ Mn pour donner $MnO^2$ — $2115^{cal}$ }

7° $1^k$ $Al^2$ dégage $7090^{cal}$ pour $Al^2O^3$.

8° $1^k$ Si pour $SiO^2$, dégage $7830^{cal}$.

9° $1^k$ Ph pour $P^2O^5$ donne $576^{cal}$.

(1) Voir Ledebur, *Traité de métallurgie du fer.* J'ai beaucoup emprunté à cet excellent livre pour la première et la plus importante partie du chapitre sur le fer.

**Température de combustion.** — Si on désigne par C le nombre de calories développées dans la combustion,

Si $P_1$, $P_2$, $P_3$, sont les poids des éléments en présence,

Si $S_1$, $S_2$, $S_3$, sont leurs chaleurs spécifiques,

Et $t$ la température atteinte par le système, on a :

$$C = t(P_1 S_1 + P_2 S_2 + \ldots\ldots)$$

et

$$t = \frac{C}{P_1 S_1 + P_2 S_2 + \ldots\ldots}.$$

En réalité, $t$ est moins grand parce qu'une partie de la chaleur est absorbée (parois des fours, etc.).

La valeur de $t$ est indépendante de la quantité totale des combustibles employés, puisque le numérateur et le dénominateur sont proportionnels à cette quantité.

On augmentera $t$ si l'on fournit de la chaleur par une autre source, par exemple, en injectant de l'air déjà surchauffé, puisque cela augmente la valeur du numérateur sans augmenter celle du dénominateur.

Ceci est très important et permet d'élever beaucoup la température.

**Formation et propriétés des oxydes de fer.** — Le fer a plus d'affinité pour l'oxygène que le cuivre, l'étain, le plomb et les métaux nobles.

L'oxyde $Fe^2O^3$ perd une partie de son oxygène au rouge blanc; au rouge, il joue le rôle d'oxydant en présence de C, de CO, de H, de Mn, de Si.

L'oxyde $Fe^2O^3$ se combine avec la chaux pour donner un composé qui est soluble.

L'oxyde $Fe^3O^4$ se produit quand on ne chauffe pas le fer en réaction suffisamment oxydante.

Le protoxyde FeO est d'autant plus stable que la combinaison dont il fait partie est plus acide. C'est une forte base.

L'oxygène sec n'agit sur le fer qu'à une température supérieure à 200° et donne une couche jaune clair d'oxyde qui devient à haute température $Fe^3O^4$ impur (battitures), et le carbone du fer disparaît même dans la profondeur de la masse, à moins que ce carbone se transforme en graphite (fontes grises).

A température plus élevée, le fer ne contient plus de carbone et devient $Fe^2O^3$ si l'oxygène continue à arriver (*fontes brûlées*).

Le carbone contenu dans du fer peut être brûlé à la température de l'incandescence sans apport de gaz oxydants, mais en présence de corps solides capables de donner de l'oxygène à haute température comme le sesquioxyde du fer ou l'oxyde de zinc. C'est sur ce fait que repose la fabrication de la *fonte malléable* et de l'acier par décarburation.

On appelle rouille les sels de fer basiques insolubles dans l'eau qui se forment à la surface du fer sous diverses influences.

La rouille est un hydrate avec un peu de carbonate de fer (Calvert).

Nous ne savons que peu de chose de définitif sur l'influence des corps combinés au fer, relativement à la formation de la rouille, malgré les travaux nombreux sur ce sujet (Gruner, Parker).

Cependant, on sait que le zinc, électro-négatif par rapport au fer, se combine à l'oxygène et protège le fer auquel il a été allié de la rouille, à la condition

qu'on ne soit pas en présence de cuivre, d'étain ou de plomb électro-négatifs par rapport au zinc.

La rouille a, pour ces raisons et d'autres, une origine électro-chimique démontrée.

**Réduction des oxydes de fer par le charbon et l'oxyde de carbone.** — L'oxyde $Fe^2O^3$ traité par l'oxyde de carbone donne $Fe^3O^4$ à 450°, et il donne FeO à 850° et du fer métallique au-dessus de 900°.

Il faut que, à 900°, le gaz contienne au moins 2 volumes d'oxyde de carbone pour 1 volume d'anhydride carbonique, sans quoi l'anhydride carbonique oxyde le fer. Il faut donc que l'on ait :

$$FeO + 3CO = Fe + CO^2 + 2CO.$$

Il faut donc un excès d'oxyde de carbone ; c'est un inconvénient. Si l'oxyde $Fe^2O^3$ est traité par le carbone, il n'est pas nécessaire de mettre un excès de carbone, c'est un avantage ; mais il faut fournir plus de chaleur, ce qui est un grave inconvénient.

Une remarque intéressante d'un fait encore inexpliqué, est celle relative à la formation d'un dépôt de carbone lorsque l'oxyde de carbone en excès passe sur le sesquioxyde de fer, entre 300° et 400°. Ce dépôt peut devenir considérable et atteindre un poids triple de celui du minerai. On a :

$$2CO = C + CO^2$$

et le minerai n'est pas réduit.

**Propriétés du fer et des corps qui l'accompagnent en métallurgie.** — L'oxyde de fer traité à basse température par un courant d'hydrogène donne le fer pyrophorique ; à haute température, on a des lames blanches.

Si on prend le chlorure de fer, l'hydrogène donne une pellicule brillante de fer dans laquelle on voit des cubes qui donnent un fer qui se forge bien, mais qui n'est pas le fer industriel. Le fer fond à + 1500° (Osmond).

Les alliages de fer (et beaucoup d'autres) se transforment avec le temps en une série d'alliages ou de corps simples et d'alliages qui ont une température de fusion différente de l'alliage primitif. On dit qu'ils se liquatent.

La *résistance* d'un alliage dans lequel l'élément allié ne dépasse pas une certaine proportion est plus grande que celle du métal principal. Il en est de même pour la dureté.

La ductilité et la malléabilité sont moindres. La température de fusion est ordinairement inférieure à la moyenne des températures de fusion des deux métaux et souvent inférieure à celle du plus fusible.

Certains alliages de fer avec le manganèse, le chrome, le phosphore cristallisent dans le système rhomboédrique.

On a pu mettre en évidence les éléments hétérogènes d'un alliage abandonné à lui-même avec les figures de corrosion produites par un agent chimique énergique sur un alliage dont les éléments s'attaquent à diverses températures et donnent des dessins visibles au microscope (ou encore par le dépôt galvanoplastique d'or, qui ne se forme pas partout également).

Je parlerai plus loin des diverses combinaisons du fer avec le carbone, le

silicium, le phosphore, le soufre, le manganèse, le chrome, le tungstène, etc., parce que ces produits sont surtout intéressants à connaître pour l'étude des aciers industriels.

Je ne traiterai pas ici la question si importante des combustibles solides, liquides et gazeux employés dans la sidérurgie, parce que cette étude sera faite en détail dans le chapitre relatif aux combustibles.

## Fours et matériaux réfractaires.

Un four est un appareil dans lequel on brûle un corps combustible en utilisant la chaleur qui résulte de cette combustion pour chauffer une matière quelconque.

La chaleur utilisée $C_u$, c'est celle absorbée par un poids déterminé de fonte et de scories (on peut l'évaluer avec un calorimètre).

La chaleur développée $C_d$ s'obtient en multipliant le pouvoir calorifique du coke par le poids consommé (diminué des cendres et de l'eau).

$$\text{L'effet utile} = \frac{C_u}{C_d}.$$

Nous avons étudié dans des chapitres spéciaux les appareils de chauffage et les fours à gaz.

Nous ne traiterons donc plus à présent la partie théorique qui s'y rapporte. Nous aurons seulement à nous occuper des fours à cuve et des fours à réverbère.

Les premiers sont des feux découverts entourés d'une enceinte telle que la hauteur soit supérieure au diamètre. L'axe est vertical, le vide intérieur s'appelle la cuve; la section verticale est cylindrique, conique ou en ligne brisée. On les charge par le haut (le gueulard). On doit employer les combustibles carbonisés pour éviter les distillations de carbures inutiles à la partie supérieure du four.

L'effet utile est de 30 p. 100 et quelquefois plus à cause du courant inverse des gaz et des combustibles.

Quant aux fours à réverbère spéciaux à la sidérurgie et au four Siemens-Martin avec régénérateur, nous les décrirons en même temps que les opérations qui y sont pratiquées.

Les matériaux n'étant pas toujours assez réfractaires, on les refroidit en les entourant d'un réservoir d'eau courante ou d'un courant d'air froid qui s'échauffe et peut être utilisé ainsi échauffé.

Les matériaux réfractaires doivent dépendre du genre d'opérations auxquelles ils sont destinés à servir (certaines substances pouvant les attaquer ou les rendre fusibles).

On distinguera donc les :

*Matières réfractaires à base de quartz.* — Grès, poudingue, schistes siliceux, granite, ganister, briques Dinas (matières siliceuses additionnées de 1 p. 100 de chaux).

*Matières réfractaires à base d'alumine.* — Argiles, briques de bauxite, etc.

*Matières réfractaires basiques.* — Fer chromé ($FeCr^2O^4$) appliqué au four Martin, dolomie calcinée, d'autant meilleure qu'elle est plus magnésienne.

*Briques en carbone.* — Coke ou graphite de cornues agglomérés avec du brai ($\frac{1}{5}$ de goudron pour 1 de coke par exemple).

Les *mortiers réfractaires* employés sont formés des mêmes matières que les briques à souder agglomérées avec un liant (argile et eau par exemple).

Pour les briques en carbone on prend un mortier formé de 4 parties coke pulvérulent + 1 partie argile crue + Q. s. d'eau.

Pour les matières réfractaires *basiques* on prend le fer chromé pulvérulent avec $Ca(OH)^2$ ou $Mg(OH)^2$.

## Laitiers et scories qui se produisent dans la fabrication du fer et de ses dérivés.

Le *laitier*, c'est le résultat de la fusion des gangues des minerais additionné des fondants calcaires et siliceux qui ont servi à la fusion.

La *scorie*, c'est un produit accessoire contenant des produits d'oxydation du fer et un peu de la substance des fours avec laquelle l'oxyde de fer s'est combiné ; c'est un produit d'usure et de déchet, souvent utile.

La *matte* est généralement un sulfure ; un *régule* est un arséniure ou antimoniure.

En Allemagne, on confond souvent les mots laitiers et scories.

Plus les scories sont basiques et plus elles peuvent renfermer de sesquioxyde ($Fe^2O^3$), les scories siliceuses renferment le fer à l'état de FeO (base énergique).

Les scories sulfureuses deviennent sulfatées après exposition à l'air. De même que le soufre combiné à l'état de sulfure donne de l'acide sulfurique, il donne aussi de l'hydrogène sulfuré qui se dégage et du soufre qui se dépose (mêmes équations que pour l'action de l'air sur les marcs de soude).

Le dépôt de soufre dans une scorie fraîche ou dans un laitier pris dans le haut fourneau n'est pas encore expliqué, mais constaté (Ledebur l'a signalé dans le laitier du haut fourneau de Zeltweg).

Les scories ont des compositions très variables, ce sont des mélanges ; donc, elles n'ont pas de formules ; mais elles peuvent contenir des produits définis, par exemple le phosphate tétrabasique de Bessemer.

Elles ne renferment pas de chlorures parce qu'ils entrent dans la composition des produits volatils à la température du four. En somme, les scories représentent des dissolutions de plusieurs corps dans un fondant et rappellent par leurs propriétés les dissolutions et les alliages.

La remarque qui facilite l'étude de la métallurgie est la suivante :

Lorsque la température dépasse celle de la combustion du carbone, l'affinité du carbone pour l'oxygène croît plus vite que celle du fer, du manganèse et du silicium pour l'oxygène. Donc, la proportion de carbone contenu dans du fer en contact avec une scorie riche en oxyde de fer diminue lorsque la température croît.

On voit l'importance de la composition de la scorie sur le produit final.

On distingue les scories en : *siliceuses*, *phosphatées* et *basiques*.

On sait que les températures de formation des scories sont supérieures à celle de leur fusion, et celle de la fusion est d'autant plus basse que le nombre

des éléments de la scorie est plus grand; leur structure peut être vitreuse, pierreuse, cristalline.

### Classification des produits de la sidérurgie.

I. **Fontes.** — 1° *Fontes grises.* — Le carbone s'en sépare cristallisé sous la forme de graphite par refroidissement (fonte de moulage).

2° *Fontes blanches.* — Le carbone est combiné; cassure blanche; produit plus dur et plus fragile.

3° *Ferro-manganèses.* — Alliages de fer et de beaucoup de manganèse. Le carbone est combiné; cassure blanc jaunâtre.

II. **Fers et aciers.** — 1° *Fers et aciers soudés.* — Ils n'ont pas été liquides et ils renferment toujours des scories. — A) Aciers soudés : contiennent au moins 0,5 p. 100 de carbone, résistants, prennent la trempe. — B) Fers soudés : ils renferment moins de 0,5 de carbone, moins résistants, ne prennent pas la trempe.

2° *Fers et aciers fondus.* — Ont été liquides, ne contiennent pas de scories. — C) Aciers fondus : contiennent au moins 0,5 p. 100 de carbone, résistants, prennent la trempe. — D) Fers fondus : contiennent au plus 0,5 p. 100 de carbone, moins résistants, plus ductiles; ne prennent pas la trempe.

## FABRICATION DE LA FONTE

Elle est fondée sur ce fait que le minerai formé d'*oxyde de fer*, mélangé de gangue généralement formée de silicate d'alumine, en réagissant sur une masse formée d'un fondant de *carbonate de chaux* (castine) et de charbon, donne un silicate double de chaux et d'aluminium et du fer réduit par l'oxyde de carbone. Une petite quantité de carbone est combinée au fer. C'est ce qui constitue la fonte. Si la gangue est calcaire, on y ajoute de l'erbue (matières siliceuses) au lieu de carbonate de chaux.

Si on opère à température très élevée, on a la fonte grise riche en *silicium*, parce que la fonte réagit sur la silice du laitier à haute température.

Si on opère la réduction de l'oxyde de fer par le charbon à température pas trop élevée, on a la fonte blanche.

La fonte grise contient du carbone bien cristallisé en graphite. Si on la refroidit très vite, le carbone n'a pas le temps de se séparer du fer avec lequel il était combiné et de cristalliser, et la fonte ainsi obtenue a les caractères de la fonte blanche.

Réciproquement, la fonte blanche refondue et mise à refroidir très lentement voit son carbone se séparer et cristalliser, et alors elle prend les caractères de la fonte grise.

Les fontes contiennent 2 à 5 p. 100 de carbone et 95 p. 100 de fer avec un peu de silicium, de phosphore, d'azote, de soufre et de magnésie.

La fonte grise a une densité de 6,74 a 7,05. Elle fond à 1200° et passe par l'état de grande fluidité qui la rend propre au moulage. La fonte de moulage se laisse limer, tourner et forer.

La fonte *blanche* a une densité de 7,44 à 7,84 ; elle fond à 1050°-1100°, reste toujours pâteuse; elle est difficile à attaquer à la lime et se brise sous le

choc. Elle sert à préparer le fer par l'opération de l'affinage qui est destinée à produire le fer doux, opération qui consiste à oxyder le carbone, le silicium et le phosphore de cette fonte par l'oxygène ou par l'oxyde $Fe^3O^4$ des battitures et qui se fait généralement dans des fours, dits fours à puddler, de modèles très différents.

La fonte se fabrique dans des appareils appelés hauts fourneaux (Voy. fig. 78).

Le creuset est terminé par devant par une paroi nommée dame, devant laquelle est un plan incliné.

A sa partie inférieure, est un trou bouché par de l'argile : c'est le trou de coulée.

Le haut fourneau a 10 mètres de hauteur environ si on met du charbon de bois ; 28 mètres si on met du coke, parce qu'il faut une haute température pour fondre le laitier qui contient un excès de chaux nécessaire pour retenir le soufre du coke.

On remplit d'abord de combustible ; on met le feu, on fait marcher la soufflerie. Quand la chaleur est assez forte, on verse les charges alternatives de minerai, de fondant et de charbon.

Les gaz chauds et un peu combustibles sont brûlés dans des récupérateurs qu'ils échauffent et qui sont traversés en sens inverse par le vent des tuyères qui leur reprend leur chaleur (1).

Les deux récupérateurs fonctionnent alternativement au gaz et au vent.

Ce vent donne avec le carbone de l'ouvrage de l'acide carbonique qui est réduit en oxyde de carbone par le carbone et la chaleur. Il réduit le minerai et s'en va à l'état d'acide carbonique. Dans les parties chaudes, l'oxyde de carbone est lui-même dissocié (Ledebur).

Dans la partie haute de la cuve, le minerai se dessèche et se déshydrate (s'il y a lieu). Au rouge sombre, il est réduit à l'état de fer et tombe plus bas. Là, la température élevée transforme la gangue en silicate d'alumine et de chaux, et le fer se combine avec le carbone pour donner la fonte. Le tout se fluidifie complètement dans l'ouvrage et tombe dans le creuset où le laitier surnage la fonte. Le laitier déborde la dame et s'écoule sur le plan incliné.

Quand le creuset est plein de fonte, on débouche le trou de coulée et la fonte s'écoule dans des canaux demi-circulaires creusés dans le sol de l'usine. Les demi-cylindres de fonte s'appellent *gueuses*.

Le recuit de la fonte blanche a été étudié par Ch. James. Selon cet auteur, le seul changement produit par le recuit porte sur l'état du carbone dont une forte proportion passe de l'état combiné à l'état graphitique, bien que ce carbone diffère du graphite naturel.

(1) M. Gailey, ingénieur à Pittsburg, a pensé faire une économie de 19,8 p. 100 dans la consommation du coke d'un haut fourneau en condensant par des machines frigorifiques la vapeur d'eau entraînée par l'air envoyé aux tuyères.

L'avantage, d'après M. Lodin, semble être seulement de 2,8 p. 100 du coke, mais l'élévation un peu plus grande de la température de l'air des tuyères à leur entrée dans le four lui paraît heureuse dans les cas où, comme en Amérique, cette température est voisine de 400°.

M. Le Châtelier a montré que l'absence de la vapeur d'eau aurait surtout pour effet d'empêcher la fonte de devenir sulfureuse.

Dans les fours européens, où l'air des tuyères a 700°, les avantages signalés par M. Gailey sont bien réduits, et la complication mécanique nécessaire à la congélation de la vapeur d'eau de l'air pourrait ne pas procurer de bénéfice.

M. Chesneau, ingénieur des mines, a bien discuté cette question (*Bull. Soc. Ind. de l'Est*).

D'après James, le *silicium* et le *manganèse* exercent une grande influence sur le carbone pendant le recuit, la présence du *silicium* étant une condition indispensable de la transformation du carbone. Dans les fontes à faible teneur en silicium, il est presque impossible de réaliser cette transformation quelque long temps que l'on prolonge le traitement thermique.

L'action du silicium et celle du manganèse sur la transformation du carbone sont d'un caractère qui paraît très différent.

Le manganèse n'agit sur le carbone que par l'intermédiaire du *silicium* et le protégeant de l'oxydation pendant la fusion du métal. Les fontes pauvres en silicium et en manganèse sont inutilisables pour le recuit. Elles peuvent être adoucies par l'opération, mais manquent de ténacité. Elles ont une cassure blanche analogue à celle des lingots d'acier Bessemer à 0,3 p. 100 de carbone.

M. Moissan a obtenu, en chauffant au four électrique du fer de Suède dans un creuset de charbon, divers produits selon le refroidissement.

Si le refroidissement est brusque, il obtient de la fonte blanche cristalline $Fe^2C$. Si le refroidissement est lent, il a une fonte grise peu riche en carbone. Si on coule dans une lingotière le métal à 1300° ou 1400°, on a une fonte blanche riche en carbone combiné.

Enfin, si l'on refroidit vite en jetant le produit dans l'eau, on a une fonte contenant beaucoup plus de carbone à l'état de carbure de fer.

M. Moissan admet qu'il existe un carbure à haute température qui se détruit presque en totalité au point de solidification de la fonte, et rapproche ces faits de la production de l'oxyde d'argent à haute température observée par Deville et Debray et de la formation de l'ozone à 1300°-1400° signalée par Troost et Hautefeuille.

D'après M. Moissan, la solubilité du carbone dans le fer est de 40 p. 100 à 3500°.

D'après Reyston, elle serait 1,5 p. 100 à 1030°.

D'après Arnold, elle serait 0,9 p. 100 à 700°.

On emploie les laitiers pour la fabrication du verre à bouteille dont ils ont presque la composition et les propriétés. Souvent, on n'a qu'à leur ajouter de la silice. Dans quelques usines anglaises on leur ajoute seulement des alcalis et des substances destinées à les colorer ou à les décolorer ; ces laitiers anglais renferment 38 p. 100 de silice.

On emploie la chaleur des laitiers retirés pendant l'opération pour échauffer les appareils destinés à évaporer des dissolutions salines. Ceci se fait chez MM. Bell frères, à Clarence.

On réduit aussi les laitiers en sable en les pilant et en ne prenant que les parties plus légères : ce sable mêlé à de la chaux donne des matières hydrauliques estimées.

On utilise aussi les laitiers pierreux tels quels pour le pavage des rues.

**Seconde fusion de la fonte.** — On doit souvent, pour les usages auxquels on destine la fonte, lui faire subir une deuxième fusion.

Elle peut être faite au creuset (avec le four Piat par exemple, contenant un creuset entouré de coke).

Dans ce cas, la fonte après cette fusion (l'opération dure deux à trois heures environ) contient à peu près la même quantité de carbone, un peu

moins de manganèse (1,86 au lieu de 2,04) et un peu plus de silicium (1,07 au lieu de 0,07).

On peut fondre la fonte (2e fusion) au four à réverbère. C'est ainsi qu'on a commencé à le faire en Angleterre, vers 1765, dans le Cumberland. Cela a l'avantage de permettre d'opérer sur 10 tonnes à la fois pour couler de grosses pièces.

En coulant, le métal vient se réunir dans le bassin près de l'autel.

Les résultats sont une perte de 1/3 ou 1/2 du manganèse, 1/4 ou 1/2 de silicium et au plus 1/6 de carbone. Les proportions du phosphore, du cuivre, de l'arsenic et de l'antimoine restent ce qu'elles étaient. Il s'élimine un peu de soufre si les gaz du foyer n'en introduisent pas dans le fer fondu qui peut en absorber.

On peut encore fondre la fonte au *cubilot*, qui n'est autre qu'un four à cuve dans lequel le combustible n'a pour but que d'échauffer le métal jusqu'à fusion sans le réduire.

On l'employait en *Chine en 1630*, ainsi qu'en témoigne l'ouvrage du Chinois savant Sung.

Il est aussi décrit dans les œuvres de Réaumur publiées en 1722.

Il faut éviter dans ces appareils la formation d'oxyde de carbone réducteur et ne produire que de l'acide carbonique. Aussi, il faut :

1° Employer un combustible dense;

2° Donner beaucoup de vitesse et peu de pression au gaz ;

3° Ne pas injecter d'air surchauffé au delà de 100° pour éviter d'atteindre une température trop élevée favorisant la réaction $CO^2 = O + CO$. Le cubilot Ireland est très employé.

La fonte fondue au cubilot diffère de la fonte qui y est introduite en ce que le manganèse est diminué de 2 p. 100 à 0,36, le silicium diminué de 2,30 à 1,16 et le carbone un peu augmenté de 3,1 à 3,34. (Analyses de Jungst d'une fonte fondue six fois.)

*Remarque :* Dans la fusion au creuset le silicium est augmenté ; cela tient à l'usure de la substance du creuset.

**Épuration de la fonte.** — On épure la fonte en lui enlevant le silicium, le manganèse, le phosphore et le soufre sans lui enlever le carbone. C'est l'opération du finage. On ne peut pas lui enlever le cuivre, le nickel, le cobalt, l'arsenic et l'antimoine.

Pour éliminer le silicium et le manganèse on doit oxyder plus fortement que dans une simple deuxième fusion. Pour cela on chauffe en ajoutant des corps oxydants tels que l'oxyde de fer ou en insufflant directement l'air de la tuyère, sur la fonte fondue jusqu'à la production d'étincelles montrant que le carbone commence à brûler.

L'opération qui consiste à enlever le silicium s'appelle le mazéage; elle est rendue actuellement moins utile depuis qu'on fabrique de la fonte blanche exempte de silicium.

Pour enlever le phosphore (chose qu'on ne pouvait pas faire avant 1879) on soumet la fonte à une température un peu supérieure à celle de la fusion en présence d'une scorie très basique (formée souvent d'oxydes de fer). Le silicium et le manganèse sont éliminés en même temps.

Il est important de ne pas prendre un four à parois siliceuses, afin de ne pas

avoir de silice dans la scorie, puisqu'il faut qu'elle soit très basique. Ainsi, on arriverait à un résultat opposé avec un four siliceux. Exemple : une fonte chauffée dans ces conditions contenant 0,49 p. 100 de phosphore avant l'opération en contenait 0,57 p. 100 après.

Dans les fineries anglaises on a employé des parois en fonte, mais le meilleur procédé est celui de Lowthian Bell (1875) ; il consiste à mélanger la fonte sortant d'un cubilot avec des scories très riches en oxyde de fer maintenues presque liquides dans un appareil revêtu intérieurement d'oxyde de fer. Cet appareil oscille autour de son axe. Le mouvement d'oscillation dure 10 minutes et la fonte mêlée de scorie parcourt 60 à 80 fois la longueur de l'appareil.

*Résultat :* une fonte grise de Cleveland contenant 1,5 p. 100 de phosphore et 1,8 p. 100 de silicium ne contient plus que 0,22 de phosphore et 0,03 de silicium.

On enlève le soufre en oxydant la fonte en présence d'une scorie rendue basique par la chaux. Cela réussit avec la fonte et ne réussirait pas avec le fer : la présence du carbone est indispensable. Il faut un four basique (les briques de magnésie conviennent bien).

Mais comme les scories à la chaux sont difficiles à fondre, *Rollet* y ajoute du fluorure de calcium, et enlève ainsi 99 p. 100 du soufre et 80 p. 100 du phosphore.

Depuis 1890, on emploie à l'usine de Hœrde, le manganèse métallique pour désulfurer la fonte sortie du haut fourneau avant de la conduire au Bessemer à garniture basique.

On laisse vingt minutes au moins dans le récipient garni de briques réfractaires et pouvant contenir 70 à 80 tonnes de métal.

On enlève la scorie légère contenant tout le soufre et on n'a pas besoin de chauffer le récipient qu'on ne vide jamais d'un coup, mais on lui ajoute à mesure la quantité de fonte correspondant au poids de celle qu'on lui a retirée.

## FER ET ACIER

Le fer est mou. On le rend plus dur en l'additionnant de certains métaux. Ainsi le manganèse à 6 p. 100 donne de la dureté, qui devient moindre à 10 p. 100 et croît ensuite pour une proportion plus forte de manganèse. L'acier au manganèse sert pour les roues de tramway, il résiste mieux à l'usure qu'au choc.

Le tungstène sert de 2 à 9 p. 100 pour faire des aciers destinés à des outils à travailler les métaux durs. Il n'a pas besoin d'être trempé et peut rayer le verre ; il est donc très dur.

Le chrome de 1 à 2 p. 100, au plus, sert pour fabriquer les tôles d'acier des blindages et projectiles destinés à perforer les blindages.

Le chrome seul ne donnerait pas la même dureté si le fer ne contenait pas du tout de carbone (Hadfield).

Le nickel a le même effet et les mêmes emplois que le chrome ; même restriction pour le carbone.

La trempe est une opération qui consiste à jeter dans de l'eau froide ou dans de l'huile froide un acier ayant la température de 700° par exemple. L'action tient à un changement d'état du carbone qui, au lieu de devenir

carbone de carbure par un refroidissement lent, *se sépare* du métal par refroidissement brusque et devient carbone de trempe libre comme il l'était à haute te pérature.

La trempe pourrait donner des aciers qui se briseraient facilement si on ne les recuisait pas à une température qui doit être notablement inférieure à celle de la trempe.

Le recuit retransforme une partie de carbone de trempe en carbone de carbure.

La température de trempe est le rouge sombre pour l'acier très dur, le rouge cerise pour l'acier doux.

La température de recuit varie de 200° à 330°. Après le recuit, on replonge les objets dans l'eau pour ne pas les laisser subir trop l'action du recuit en restant trop longtemps chauds.

M^me^ Sklodowska Curie a observé que le nickel, le chrome, le cuivre (à moins de 4 p. 100) améliorent les qualités magnétiques des aciers trempés. Le molybdène et le tungstène donnent des qualités magnétiques précieuses à des aciers riches en carbone (1,7 à 2 p. 100). Ce sont les meilleurs aciers à aimants.

On travaille le fer et l'acier avec les marteaux-pilons, laminoirs, etc., dont nous avons parlé dans le chapitre consacré aux appareils généraux.

## Fabrication du fer.

Nous distinguerons deux espèces de fabrications du fer : celle du fer par soudage, celle du fer *par fusion*. Cette dernière s'applique surtout à la fabrication du fer pur et de l'acier.

**Fabrication par soudage.** — Elle se divise en fabrication par *traitement direct* et en *puddlage* avec les fours fixes ou rotatifs.

Le traitement direct peut être fait dans des bas-foyers ou dans des fours à cuve. Jamais dans les fours à réverbère il n'a donné de bons résultats.

Le traitement direct dans les bas-foyers a été nommé *méthode catalane*.

Je ne décrirai qu'en passant la méthode catalane, très limitée aux pays à minerais riches et possédant des forêts (Corse, Catalogne), qui consiste à chauffer le minerai placé sur un tas de charbon de bois bien allumé en ayant à côté de lui un tas de charbon double en poids de celui du minerai.

On fait arriver un courant d'air progressivement rapide par un tuyau (tuyère) du côté du tas de charbon ; il se forme de l'acide carbonique que l'excès de carbone ramène à l'état d'oxyde de carbone qui rencontre l'oxyde de fer et donne de l'acide carbonique qui s'en va et du fer à peu près pur qui, plus lourd que la gangue, tombe au fond du creuset.

La scorie est un silicate d'alumine et de fer assez fusible. Il y a donc perte de fer qui passe dans la scorie, donc c'est un procédé peu économique.

Les dimensions du bas-foyer sont :

$$\left\{\begin{array}{l} \text{longueur} = 0^{m},70. \\ \text{largeur} = 0^{m},70. \\ \text{profondeur} = 0^{m},30. \end{array}\right.$$

On emploie aussi, et on employait surtout dans l'antiquité, les fours à cuve ou à loupe dans le traitement direct.

C'est surtout en Findande et dans certaines parties boisées de l'Europe que leur usage limité s'est confiné.

Ces fours ont été perfectionnés par Husgafrel. Les réactions et les résultats sont les mêmes que ceux des bas-foyers; je n'y insiste pas.

On peut affiner la fonte pour la transformer en fer avec les bas-foyers, c'est-à-dire avec un appareil semblable au four catalan : le jet de vent convenablement dirigé sur la fonte brûle le silicium, le manganèse, le carbone et donne du fer à la condition d'opérer à la température de fusion et de chauffer avec du charbon de bois afin d'éviter le soufre du coke et de favoriser l'oxydation par des scories riches en oxydes de fer.

On doit souvent faire plusieurs fusions. C'est un procédé très limité à cause de la rareté (relative) du charbon de bois. Il peut aussi donner de l'acier en s'arrêtant à temps.

Étudions maintenant le puddlage. [*To puddle* = brasser.]

Ce procédé a été imaginé par Henry Cart (1784) qui mourut en 1800 sans avoir tiré parti de son invention, bien qu'il ait montré la possibilité de remplacer le charbon de bois par la houille et l'intérêt qu'il y a à brasser le mélange.

Son insuccès tenait à la nature siliceuse de son four qui se combinait aux oxydes de fer qui n'agissaient plus alors comme oxydants.

Baldwin Rogers, du Glamorganshire, imagina en 1818 de faire la sole en fonte, puis, quelques années ensuite, Joseph Hall revêtit la sole de matières riches en oxyde de fer. Du coup la production du même four fut triplée; le développement des chemins de fer favorisa cette industrie.

Tous ces essais ne visaient que la production du fer doux. C'est en Allemagne et en Autriche, où l'on faisait de l'acier au bas-foyer, que l'on fit le premier acier puddlé.

En Carinthie on le fabriquait dès 1835, en 1845 en Westphalie, puis en Angleterre. L'extension du procédé date de l'exposition de Londres en 1851.

Les fours à puddler sont formés d'une sole horizontale sur laquelle on place la fonte et les oxydes de fer et on brasse à l'aide d'une seule fenêtre dans le four simple et de *deux* fenêtres dans le four dit double pour cette raison. Le grand autel est entre la grille et la sole et le petit autel entre la sole et la cheminée (fig. 81).

La largeur du grand autel est de $0^m,90$ (largeur de la grille); celle du petit autel est de $0^m,40$ à $0^m,60$.

La longueur de la sole, qui est en fonte, pour une charge présumée de 220 à 250 kilogrammes (la charge serait de 450 à 600 kilogrammes dans un four dit double), est de $1^m,50$ à $1^m,70$, au plus $1^m,80$.

La profondeur du bassin est de $0^m,20$ à $0^m,35$ (pas plus) afin que la chaleur pénètre bien la charge.

On surélève le grand autel afin que la scorie et le métal ne soient pas projetés sur la grille.

On prendra pour le puddlage plusieurs sortes de fonte dans lesquelles la fonte blanche doit dominer parce que le *silicium* de la fonte grise s'oxydant avant le carbone retarde l'effet du puddlage.

On prendra des fontes contenant du *manganèse* si l'on veut faire ou de l'acier ou du fer à grains fins (à 0,30 p. 100), parce que le manganèse fluidifie la scorie qui filtre mieux à travers l'éponge formée par les grains de fer.

Les fours à puddler sont de divers modèles. Le four à gaz Siemens avec ses récupérateurs est employé dans les Ardennes.

La pelle à charger dispose la fonte sur la sole ; la porte de travail s'appelle *portillon*. Lorsque la fonte commence à fondre (35 à 40 minutes après le début du chauffage), on commence le *brassage* avec le crochet ou rabot, barre de fer de $2^m$,50 à 3 mètres recourbée à angle droit. On trace des sillons dans le bain jusqu'à ce que l'outil ploie (par commencement de fusion).

On en prend alors un autre. Il faut brasser de quinze à trente minutes pour obtenir le bouillonnement qui fait monter la scorie qui s'écoule au dehors par la porte de travail.

Si l'on veut faire de l'acier, on n'a qu'à noyer les grains métalliques qui voudraient sortir du bain ; si l'on veut faire du fer-à-nerf (presque totalement décarburé, 0,10 de carbone) on fait les tours de fer, c'est-à-dire qu'on doit retourner la masse métallique pour en compléter la décarburation.

Puis, l'ouvrier roule en boules ou loupes la masse métallique. Ces boules sont d'abord mises près du petit autel, puis sont amenées près du grand autel; enfin, elles sont soumises à un coup de feu (le portillon étant fermé). Elles sont alors saisies par des pinces (écrevisses) et portées sous les appareils cingleurs (marteaux-pilons, etc.) qui en font *couler la scorie*.

On peut faire le puddlage mécaniquement. C'est le professeur Schaffault de Munich qui a le premier donné une forme à cette conception en 1836.

Une bonne disposition est celle des ingénieurs français de Dumeny et Lemut qui consiste en leviers articulés qui actionnent des crochets de brassage. Un arbre de transmission établi à portée des fours donne le mouvement à plusieurs systèmes de crochets destinés chacun à un four. Chaque four est lui-même un four double traitant à la fois 500 kilogrammes de fonte.

Dans le puddlage on pourrait très bien se passer d'ajouter des scories très basiques contenant des oxydes de fer ou battitures. L'oxygène (2 p. 100) des gaz du foyer donnerait de l'oxyde de fer qui oxyderait le manganèse, le silicium, le phosphore et le carbone ; mais l'opération serait longue et l'on perdrait dans les scories produites du fer de la fonte. Pour cette double raison, il est plus avantageux d'ajouter les battitures qui fournissent le fer tout oxydé sous une forme appropriée et peu coûteuse.

Enfin, on peut faire mécaniquement le puddlage au moyen de fours rotatifs.

**Fabrication du fer et de l'acier par fusion.** — Le fer et l'acier obtenus par fusion, c'est-à-dire qui ont passé par l'état liquide, ne contiennent pas de scories. Ils sont donc plus homogènes et plus exempts de corps étrangers. Ce qui ne veut pas dire qu'ils soient tout à fait purs.

Nous avons dit, en effet, que les alliages du fer avec les autres éléments sont sujets à se liquater, ce qui montre qu'ils ne sont pas homogènes dans toutes leurs parties. Aussi le lingot prismatique de Snelus de $2^m$,13 de haut et de $0^m$, 48 de côté n'avait pas la même composition en haut qu'en bas; de plus il n'avait pas la même composition à la surface et au centre. Une

autre forme de la même cause d'impureté et de non-homogénéité est celle produite par les soufflures ou vides dans lesquels se trouvent des grains ou mamelons formés d'alliages qui ont transsudé à travers le métal encore mou et sont venus s'arrêter dans des petites cavités formées par le retrait du métal qui s'est solidifié avant l'alliage.

Les soufflures sont dues à deux causes :

I. Parce que la surface du lingot, se refroidissant la première, forme une enveloppe qui a pris tout son retrait avant que la masse intérieure ait cessé d'être liquide. Celle-ci se solidifie de la surface au centre, et, si elle diminue de volume pendant l'opération, il résultera au centre un vide ou soufflure. Le long de ces vides le métal a la texture cristalline.

Si la soufflure est voisine de la surface, la couche de métal est mince, la soufflure peut ne pas contenir de gaz et le vide y peut exister.

Alors, il peut arriver que la pression atmosphérique rompe la paroi en formant une sorte d'entonnoir. On dit que le métal *ravale* ou *retasse*.

II. La seconde cause de soufflure est due au dégagement de certains gaz qui ne peuvent se frayer passage à travers le métal avant qu'il soit solidifié. La paroi de ces soufflures est alors lisse.

Pour éviter les soufflures, on a plusieurs moyens :

1° En réglant la composition chimique du métal. En effet, si l'oxyde de carbone se forme, c'est que le carbone a trouvé un oxyde métallique à réduire, le protoxyde de fer par exemple (et l'on constate de plus que le départ de l'oxyde de carbone formé provoque le dégagement de l'hydrogène dissous dans la fonte : on aura évité en grande partie la présence de cet oxyde par la fusion au creuset.

De plus, le silicium introduit dans le métal fondu prend l'oxygène à l'oxyde de carbone et évite bien les soufflures. C'est le procédé qui a été utilisé à l'usine de Terrenoire depuis 1871, mais le silicium nuit à la malléabilité du produit à chaud et à sa ténacité.

L'aluminium est très efficace. Il prend l'oxygène au carbone et au silicium, et le carbone n'a pas d'action sur l'alumine à la température des hauts fourneaux. Pour absorber 1 partie d'oxygène, il faut 1p,2 d'aluminium.

L'aluminium agit peut-être aussi en dissolvant les gaz. Assurément, il favorise le coulage et le moulage du fer où il entre.

On fabrique industriellement des alliages de fer et d'aluminium contenant jusqu'à 10 et 12 p. 100 d'aluminium par des procédés électro-chimiques.

2° Le deuxième procédé pour éviter les soufflures est celui qui consiste à pourvoir les pièces coulées d'une masselotte qui n'est qu'une partie supplémentaire qu'on coule avec le reste et qui se trouve alors au-dessus; cela évite que ce qui serait le sommet de la pièce puisse se refroidir trop vite et puisse emprisonner les gaz qui se dégagent. Aussi, les soufflures sont dans la masselotte que l'on retranchera ensuite.

3° Le troisième procédé prescrit de couler le métal en source, c'est-à-dire à faire arriver le métal fondu par le fond du moule au lieu de le faire arriver par en haut.

4° Le quatrième consiste à couler des lingots le plus gros possible (600 kilog. pour que le refroidissement soit le plus lent possible et que les gaz aient le temps de se dégager paisiblement.

**Fabrication du fer et de l'acier fondus au cubilot.** — On peut fondre au cubilot le fer et l'acier obtenus par soudage, mais ce procédé ne donnerait rien de bon parce que le métal en contact ainsi avec le combustible donnerait une fonte riche en carbone.

La fonte obtenue ainsi sert, après décarburation par une cémentation oxydante, à donner un produit appelé *fonte malléable*.

**Fabrication de l'acier au creuset.** — C'est au creuset que l'on a obtenu les premiers aciers fondus.

Benjamin Huntsman, horloger, établi près de Sheffield, a fondu le premier l'acier obtenu par soudage que lui livrait l'industrie pour le purifier de ses scories ou de ses défauts.

Le procédé consiste simplement à prendre n'importe quel acier obtenu par les procédés décrits (soudage) et à le fondre, puis à le couler dans des lingotières. On peut aussi le fabriquer en fondant au creuset un mélange de fer doux et de fonte en proportions convenables pour donner de l'acier (fonte de fer). On peut encore fondre du fer additionné de charbon en vase clos à température très élevée. Le culot se trouve formé de fer enveloppé d'acier dur. On étire le culot et on attaque à l'acide qui dissout les parties les moins carburées. Ainsi, des figures sont produites lorsque l'on prépare l'acier de Damas (lames damasquinées).

On peut, enfin, chauffer de la fonte et du minerai. Le silicium, le manganèse et le carbone prennent l'oxygène du minerai des oxydes de fer, et il reste de l'acier si la nature des réagissants, leurs proportions et la température sont bien choisis. C'est le procédé d'Uchatius (1855).

Pour cela on prenait :

| | |
|---|---|
| Fonte granulée, aussi pure que possible..... | 100 parties. |
| Minerai de carbonate de fer spathique en poudre..... | 25 — |
| Peroxyde de manganèse..... | 1 p. 5 |

Enfin, on peut refondre au creuset l'acier des fours Martin.

L'acier obtenu au creuset est le plus pur. Il est beaucoup plus pur que celui préparé dans le four Martin ou dans la cornue Bessemer, aciers qui contiennent ou de l'oxyde de fer à l'état de protoxyde ou des oxydes de manganèse ou d'aluminium, si on a mis ces métaux pour décomposer le protoxyde de fer.

**Affinage de la fonte par le vent.** — *Procédés Bessemer et Thomas.* — En 1855, Henry Bessemer prit un brevet pour un procédé consistant à injecter dans la fonte liquide de l'air (ou de la vapeur d'eau, ce qui fut reconnu moins avantageux que l'air) pour le transformer en acier. La méthode commença à devenir industrielle en 1860.

La garniture en oxyde de fer ne pouvait supporter les hautes températures nécessaires; alors Bessemer garnit son appareil intérieurement de matières siliceuses donnant avec les oxydes de fer produits une scorie acide, ce qui permettait d'éliminer assez bien les oxydes métalliques, mais pas le phosphore.

C'est en 1878 que Thomas et Gilchrist imaginèrent de revêtir l'intérieur du Bessemer de dolomie calcinée. Les premiers essais furent faits à Blaenavon, et

ensuite à l'usine d'Eston où il marcha en avril 1879. Il fut alors employé en Allemagne près de Ruhrort (aciéries du Rhin) et à Hœrde.

Le procédé Thomas s'appelle souvent le Bessemer basique.

En 1892 on fabriquait dans le monde 3203000 tonnes de métal par le procédé Thomas. La scorie basique phosphorée est utilisée en agriculture.

Comme l'acier produit fond beaucoup plus haut que la fonte, il faut, dans ces appareils (préalablement chauffés eux-mêmes), introduire de la fonte fondue aussi chaude que possible. Puis, la combustion des éléments combustibles par l'air entretient la température suffisante.

Les figures 189-190 montrent la boîte à vent et les tuyères intérieures; elles montrent aussi comment on peut changer le fond de la cornue, car c'est lui qui s'altère le plus. Un convertisseur ordinaire pèse de 30 à 40 tonnes. Le volume intérieur varie entre 8 à 13 mètres cubes pour des appareils traitant 10 tonnes. Il faut qu'ils soient plus grands pour le Thomas que pour le Bessemer acide, parce que le bouillonnement par le Thomas est plus considérable, la proportion de scorie produite étant plus considérable.

Avant de faire servir le Bessemer on le chauffe par du coke que l'on brûle avec le vent, puis on fait basculer la cornue pour vider les cendres. Ensuite, on fait couler la fonte. Puis on le relève.

Pour le Bessemer acide on choisit les fontes riches en silicium, 0,6 à 2 p. 100 environ, et très pauvres en phosphore (jamais plus de 0,12 p. 100).

Le carbone varie de 3,5 à 4 p. 100. Le manganèse est compris entre 0,5 et 2 et quelquefois 4 p. 100. Il est rare que la fonte employée soit très sulfureuse; ce serait d'ailleurs un inconvénient.

Pour le Bessemer basique (ou Thomas) on prend ordinairement une fonte à 2 à 3 p. 100 de phosphore, à 2 à 0,5 de silicium, et à 1 à 2 p. 100 de manganèse, le soufre peut être plus élevé, le carbone de 3 et 3,5 p. 100.

Si la proportion de phosphore n'atteint pas 2 p. 100, il faut ajouter du silicium pour activer les combustions qui seraient trop faibles alors.

Il se produit d'abord de l'oxyde $Fe^3O^4$ qui devient FeO qui est réduit lui-même par le silicium et le manganèse.

Lorsqu'on opère par le procédé basique, on introduit de la chaux de manière que le phosphore donne le produit $4CaOP^2O^5$, ce qui montre que pour une fonte à 3 p. 100 de phosphore il faut ajouter un peu plus de 11 p. 100 de chaux.

On peut suivre la marche de l'opération à l'aide du spectroscope (pas indispensable). C'est Bradge qui a enseigné ce moyen en 1863 dans une usine de Sheffield. Il a été utilisé depuis cette époque (1864) à Terrenoire par M. Vulton. Avec les fontes riches en manganèse qui produisent à la fin d'épaisses fumées, on ne voit pas grand'chose en examinant la flamme.

Une fois le soufflage arrêté, on ajoute du ferro-manganèse pour décomposer le protoxyde de fer produit. Il suffit souvent de 15 à 25 kilogrammes de ce ferro-manganèse pour 5 tonnes de métal dans le Bessemer. On coule, on ajoute de l'aluminium, on essaie le métal.

On peut établir les prix de revient de la manière suivante:

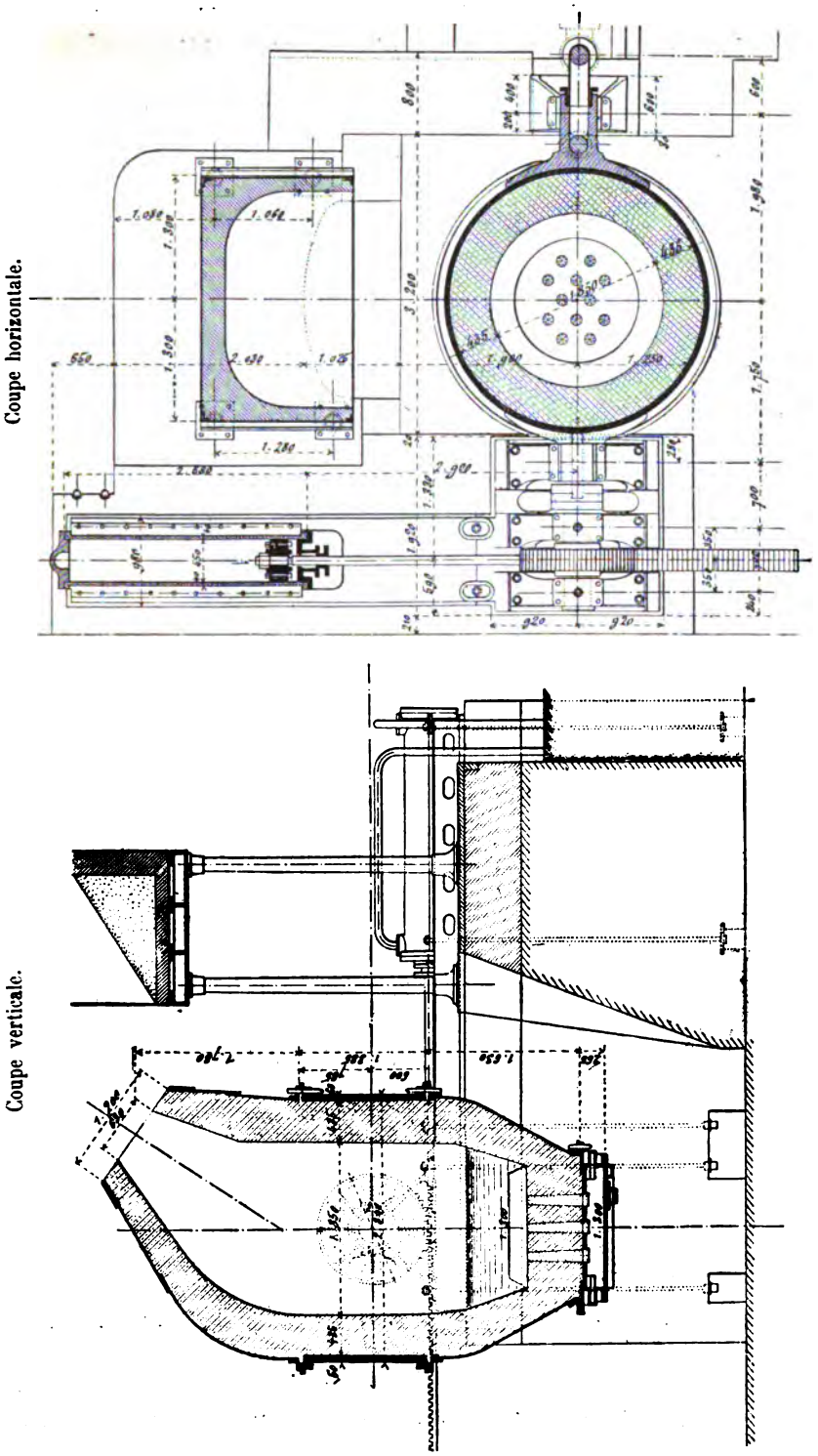



Fig. 189. — Installation d'un convertisseur. (Échelle = 1/60.)

Le prix de la fonte qu'on emploie pour le Bessemer acide est de 75 francs la tonne. Il faut pour faire une tonne de métal par ce procédé, prendre :

| | |
|---|---|
| 1 100 kilos de fonte à 75 francs | 82 fr. 50 |
| 8 kilos de ferro-manganèse | 1 fr. 60 |
| Frais de fabrication | 20 fr. » |
| 1 tonne coûte | 104 fr. 10 |

La fonte par le procédé basique coûte 56 fr. 25 la tonne ; il faut :

| | |
|---|---|
| 1 165 kilos de fonte à 56 fr. 25 | 65 fr. 525 |
| 8 kilos de ferro-manganèse | 1 fr. 60 |
| Frais de fabrication | 26 fr. 25 |
| Acier Bessemer, 1 tonne coûte | 93 fr. 375 |

**Procédé Martin.** — C'est la fabrication de l'acier fondu non au creuset, mais

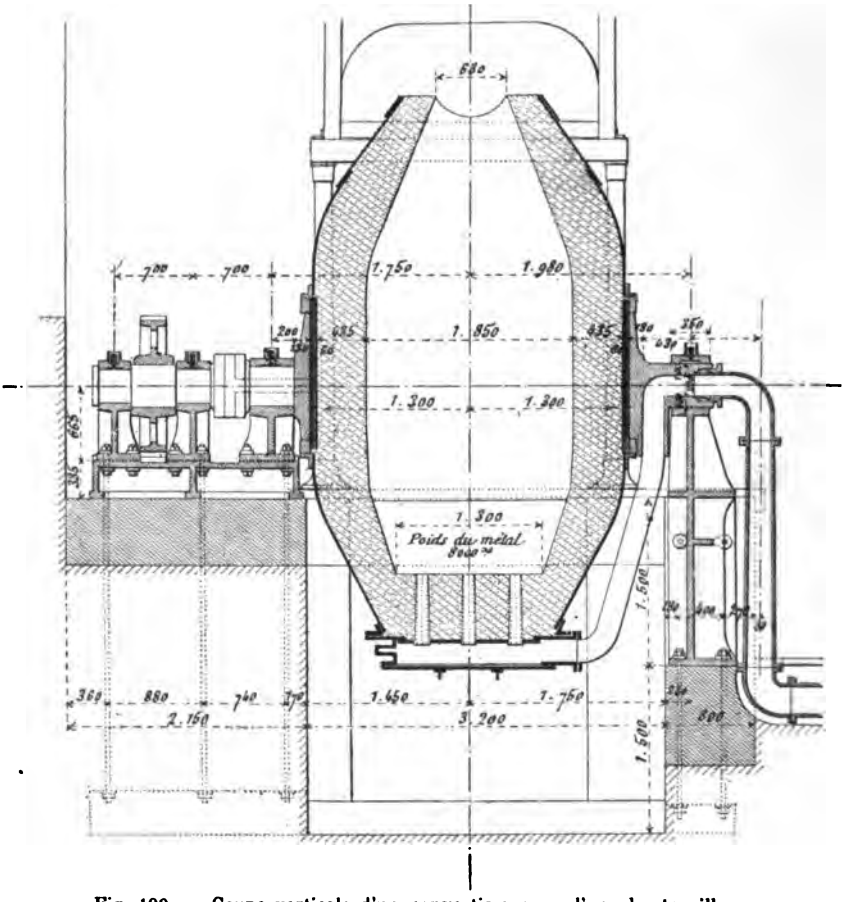
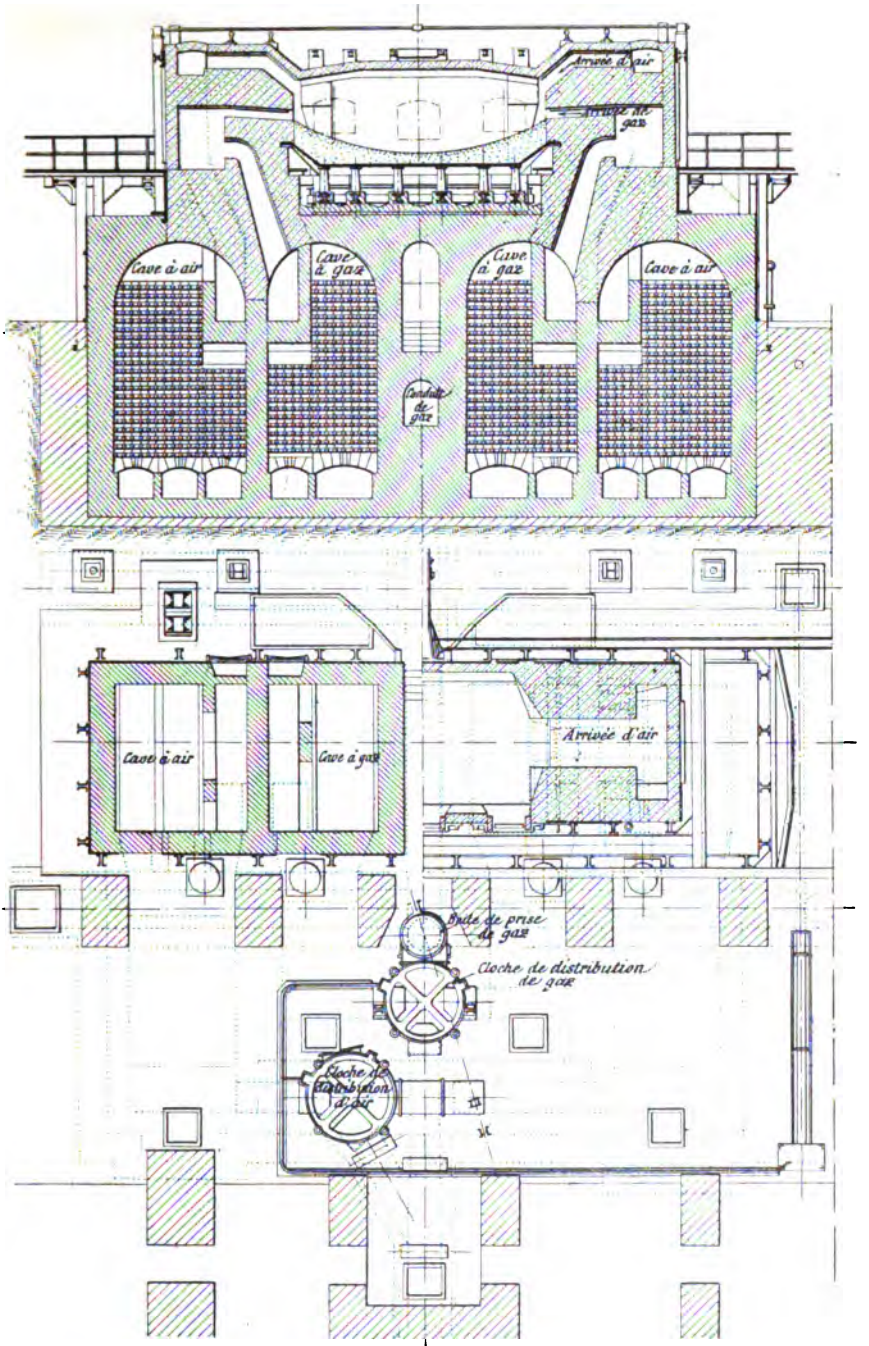



Fig. 190. — Coupe verticale d'un convertisseur par l'axe des tourillons.

dans de grands fours à réverbère permettant d'utiliser tous les rebuts de fabrication des fers et aciers (Voy. fig. 191-192-193-194). La température est si élevée dans cet appareil que les murs qui entourent la sole et la dominent sont construits en briques posées sur champ afin qu'étant moins épaisses.

Coupe verticale.




Coupe horizontale.

**Fig. 191 et 192. — Disposition d'un four à acier de 35 tonnes. (Échelle = 1/150.)**

elles subissent plus facilement le refroidissement par l'air extérieur. Pierre-Émile Martin le découvrit en 1865. Le four Martin est analogue au four

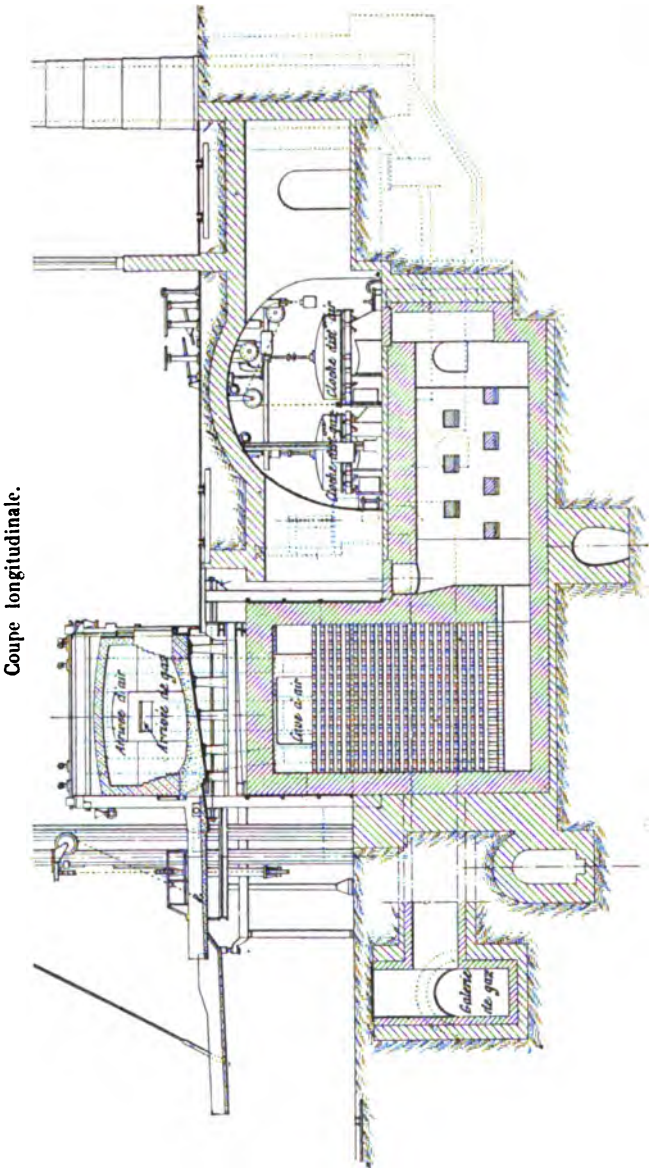



Fig. 193. — Four à acier de 85 tonnes.

Siemens (fig. 86). C'est un four à gaz à réverbère avec régénérateurs (fig. 195-196). Voir plus haut pour la théorie des fours à gaz.

On a construit des fours Martin à sole acide et à sole basique (celle-ci surtout employée).

Le procédé Martin sert plus pour faire du fer que pour faire l'acier proprement dit.

*Marche de l'opération Talbot* (*Martin continu*). — Le procédé Talbot est caractérisé par ce fait que, d'une part, on coule sur le bain d'acier de la fonte liquide ou du métal déjà partiellement affiné ainsi que des battitures de laminoir et que, d'autre part, on retire du four une quantité correspondante d'acier fini et de scorie, les deux opérations s'effectuant successivement, mais d'une façon continue et sans que le four soit jamais complètement vide.

La chimie du procédé consiste dans l'action sur la fonte brute liquide, d'une scorie extra-basique et ferrugineuse qui élimine le silicium, le carbone et le phosphore. Cette réaction s'effectue aussi bien par le passage de la fonte à travers la couche de scorie basique liquide que par le simple contact de ces deux masses. Il faut remarquer, en effet, que la fonte brute amenée dans le four est moins dense que le métal fini qui constitue la masse principale de la charge. Elle reste donc au-dessus de l'acier fini et en contact avec la scorie.

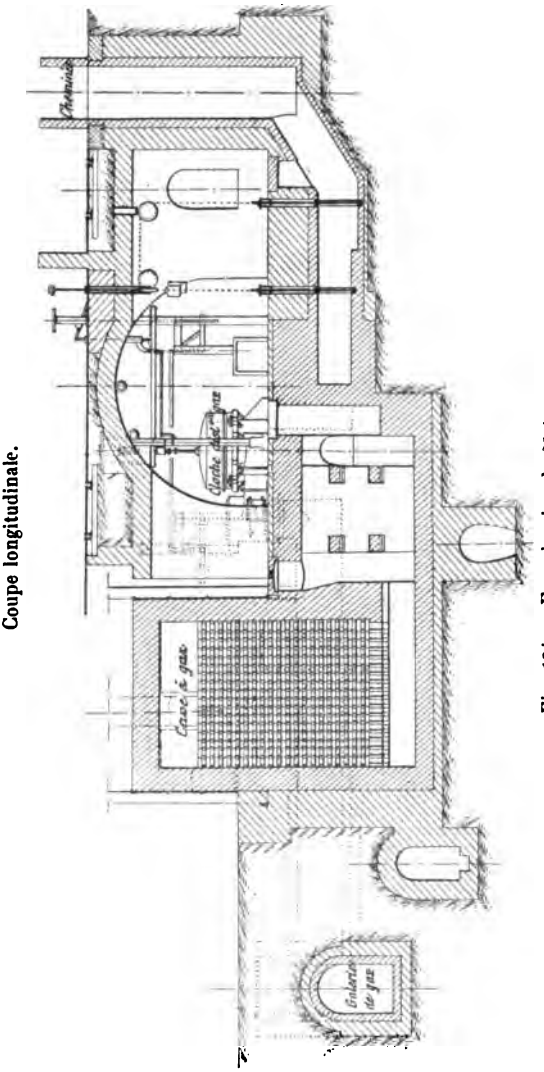



Fig. 194. — Four à acier de 35 tonnes.

La composition du bain initial dans le Talbot est à peu près la même que dans l'opération Martin ordinaire. On garnit la sole en tôle d'un mélange de scorie oxydante et basique faite de battitures de laminoir, de calcaire et de minerai pur.

Puis on fait arriver la fonte liquide; il y a un bouillonnement dû à l'oxyde de carbone qui se dégage; après que cet oxyde a disparu, on incline le four pour enlever la scorie et on ajoute des battitures, du calcaire et du minerai de fer avec un peu de minerai de manganèse si la fonte est sulfureuse.

On refait plusieurs fois ces opérations jusqu'à avoir chargé le four aux

deux tiers ou aux trois quarts de son volume. On coule alors une *partie* du métal affiné. Le métal coulé n'est donc pas en contact avec la scorie et ne peut pas se rephosphorer. L'acier restant dans le four forme le bain initial nécessaire à une nouvelle opération.

Le moyen capital pour obtenir une réaction rapide, un rendement élevé et un prix de revient aussi bas que possible consiste à avoir des températures bien uniformes.

Coupe longitudinale. Coupe transversale.

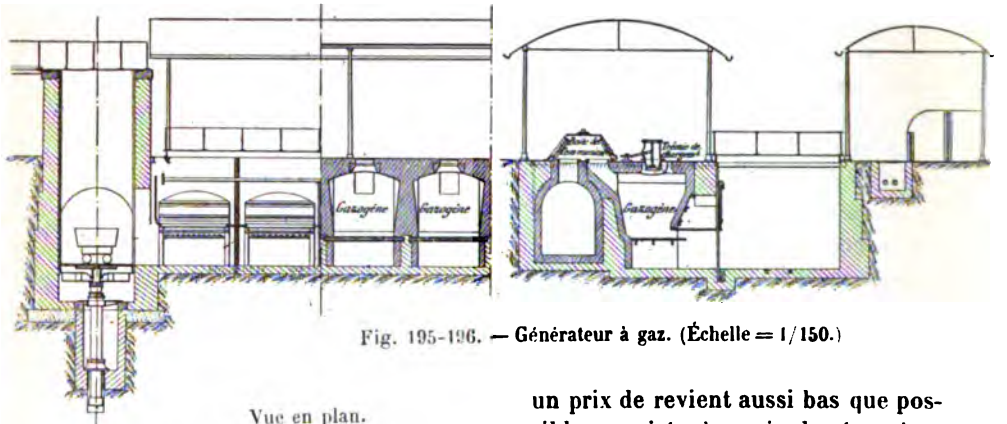
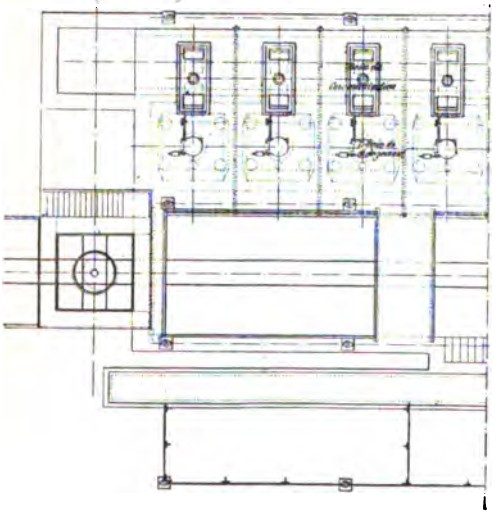


Fig. 195-196. — Générateur à gaz. (Échelle = 1/150.)

Vue en plan.



Le Siemens-Martin n'est pas économique pour le chauffage et sa durée peut être compromise par des variations considérables de température.

Le procédé Talbot remédie à ces inconvénients et demande moins de main-d'œuvre.

Ce procédé fonctionne à Pencoyd depuis septembre 1899 ; on y faisait 26 charges par semaine. On en fait peut-être 34 de 20 tonnes chaque, soit la production hebdomadaire de 12 à 13 fours Martin fonctionnant à 50 tonnes.

On a intérêt à accroître le volume des fours Martin et des fours Talbot.

La température dans un four Martin-Siemens comme ceux qui fonctionnent au Creusot et que représente la figure 191 est d'environ 1700°.

**Aciers de cémentation.** — L'acier de cémentation s'obtient en chauffant fortement le fer avec un cément formé de charbon de bois pulvérisé, de cendres et de sel marin. Le tout est mis dans des grandes caisses en briques réfractaires chauffées par une flamme qui les entoure, pendant douze à quinze jours.

L'influence des cendres et celle des matières animales montrent que les cyanures ont de l'influence sur cette opération.

L'acier produit doit être martelé pour être plus homogène.

Ce procédé était déjà connu de Réaumur.

On ne se sert de ce procédé que pour les industries qui ont besoin d'un métal de bonne qualité, car il revient cher.

On refond encore l'acier ainsi produit au creuset pour en séparer le peu de scories qu'il contient.

**Étude de l'acier-nickel.** — D'après Otto Vogel, le premier qui a parlé de la combinaison de nickel et de fer est Christophe Girtanner (1792). Le premier qui ait essayé de fabriquer dans l'industrie l'acier-nickel est Wolf (de Schweinfurt) vers 1830-1832. Liebig, en 1832, a fait l'éloge des expériences de Wolf qui, pendant trente ans, ne donnèrent pas de résultats pratiques (prix élevé, produits impurs) ; l'acier-nickel s'appelait l'acier météorique.

La question fut reprise par Riley et a été mise au point par Weddin et Rudeloff.

Au commencement, on fondait *les minerais de nickel* oxydés avec le minerai de fer au four à cuve. On avait des aciers à des doses non déterminables d'avance de nickel.

Actuellement, on ajoute le nickel à l'acier fondu dans le four Martin ou dans les poches de coulée.

En Amérique, on ajoute du protoxyde de nickel que l'on réduit au four Martin.

D'après M. J. von Ehrenwerth, aux aciéries de Homstead on prépare l'acier-nickel en chargeant le four en fusion d'un mélange d'oxyde de nickel et de chaux sur lequel on coule une *fonte* venant directement du haut fourneau, puis on ajoute des riblons de fer et d'acier, des chutes de laminoirs, etc.

Dans un autre procédé, le nickel est introduit sous forme de briquettes formées d'oxyde de nickel et de charbon et de substances organiques qui servent de ciment et d'agent réducteur.

A Brooklyn, on fondait, dans des petits fours, 450 kilogrammes d'une charge formée de fonte déphosphorée et de minerai de fer pur et l'on ajoutait du nickel une heure et demie avant la coulée.

On se sert de l'acier-nickel pour certaines pièces des navires, pour des chaudières (bien que le rivetage soit difficile), pour des blindages et des canons.

A Bethléem (aciérie) on a fait des essais sur les pièces d'acier-nickel analogues à celle de Wedding et Rudeloff (voir *Mon. sc.*, 1896, p. 759-764). Une des applications les plus récentes de l'acier-nickel est celle de la construction des dynamos du Niagara. Un anneau de 13 082 kilogrammes est en acier-nickel forgé sans soudure. Ses dimensions sont :

Diamètre extérieur $3^m,54$; diamètre intérieur $3^m,30$; largeur $1^m,289$.

Les premiers essais de chaudières en acier-nickel ont été faits à l'Amirauté américaine sur le croiseur *Chicago*. Voici les caractéristiques de cet acier :

Résistance à la rupture $= 26^k,25$ par millimètre carré ;

Allongement élastique maximum $= 25$ p. 100.

La contraction de la section est en général de 60 p. 100 avec ces aciers quand l'allongement est de 25 p. 100.

La fourniture de l'acier-nickel du *Chicago* a été donnée à la Carnegie Steel company sur la base de 10 fr. 60 les 100 kilogrammes.

L'acier-nickel à 30 p. 100 peut s'étirer comme l'acier doux ordinaire en fils et résiste bien à l'eau de mer. Des expériences faites vers 1896 à Wilhelmschafen prouvent que cette résistance à l'eau de mer est excessive. Les expériences ont porté sur des hélices de navires. Le marine américaine s'en sert comme filets pare-torpilles. Son acier, pour cet usage, est à 27,8 p. 100 de nickel et 0,40 p. 100 de carbone. La résistance à la rupture est de 131$^{k}$,68 par millimètre carré.

Les études de Cholat et Harmet sur les alliages fer-nickel et nickel-chrome-fer nous conduisent aux trois conclusions que voici :

1° L'action du carbone sur l'acier-nickel se traduit par une augmentation de la résistance et de la limite élastique sans que le métal devienne cassant;

2° Cette élasticité et cette résistance semblent être maxima avec l'acier à 15 p. 100 de nickel. Au-dessus de ces nombres les qualités mécaniques diminuent graduellement;

3° Les qualités de l'acier à 15 p. 100 de nickel s'accentuent par l'addition de chrome; et l'on peut atteindre 180 kilogrammes de résistance à la rupture par millimètre carré; mais le chrome rend cassant; il n'en faut pas mettre trop.

Depuis 1891 on fabrique à Saint-Chamond des plaques de blindage en acier-nickel chromé pour la marine de guerre.

En 1894, Krupp a fait exécuter, à Meppen, des tirs sur plaque d'acier-nickel chromé. Je ne parlerai pas des expériences de M. Moulan à Seraing, aux Aciéries Cockerill, mais je ferai une dernière remarque, c'est que la cassure de l'acier carburé est granulée, tandis que celle de l'acier-nickel est soyeuse, que le métal soit trempé ou non.

M. Guillaume a étudié la dilatation des aciers-nickel, il a vu que ces aciers (qui renfermaient aussi les éléments Cr + Mn + C + Si + un peu de phosphore, en tout 1 p. 100) ont des dilatations normales jusqu'à 20 p. 100, puis que ces dilatations croissent rapidement pour des teneurs plus fortes, passent par un maximum et diminuent si la teneur dépasse 36 p. 100. Enfin, elles se relèvent vers la normale. Le coefficient minimum $= \frac{1}{10}$ de celui du platine.

M. Guillaume a montré (1897) que les alliages acier-nickel, si résistants à l'air humide, sont très sensibles à l'action de l'acide chlorhydrique. Il a vu aussi que la longueur définitive que prend une barre sous l'action du recuit est atteinte d'autant plus rapidement, mais qu'elle est d'autant plus petite, que le recuit a été fait à température plus élevée; les alliages contenant moins de 25 p. 100 de nickel se contractent par le recuit; c'est le contraire pour ceux qui contiennent plus de 25 p. 100 de nickel.

M. Guillaume a étudié la perte de magnétisme des aciers-nickel avec la température et leur reprise du pouvoir magnétique avec le refroidissement. Ces variations sont très différentes avec la proportion de nickel. A 25 p. 100 de nickel, ou un peu plus, l'alliage n'est magnétique qu'à des températures inférieures à 0°. A 40 p. 100 de nickel, il n'est plus magnétique qu'à partir de 320°.

La fabrication de blindages et autres cuirassements en aciers au nickel ont

été réalisés par la Société anonyme des hauts fourneaux, forges et aciéries de Denain et Anzin.

Une invention due à Jean Werth, directeur du service technique de cette société, consiste à chauffer au rouge-cerise, même au rouge-cerise clair, la surface d'impact et au rouge naissant ou au rouge sombre la surface d'application, avec refroidissement, dans les deux cas, par le contact direct de l'air ou de cendres. Ainsi, la surface d'impact acquiert une dureté qui empêche tout outil de l'attaquer et la surface d'application une malléabilité maxima. Ces plaques sont des aciers préparés au four Martin pouvant contenir de 5 à 15 p. 100 de nickel, ou 2 à 12 p. 100 de manganèse, ou de nickel, de cobalt et de manganèse; s'il y a un peu de silicium, de chrome ou de tungstène, cela ne nuit pas au procédé.

MM. Wedding et Rudeloff ont étudié le nickel et l'acier-nickel.

Il s'agit dans leur travail du nickel du commerce, non chimiquement pur, mais bien décarburé. Pour cela on a fondu (MM. Basse et Selve) le nickel de réduction avec l'oxyde NiO dont on a réduit l'excès au moment de la coulée par du magnésium.

Ce travail a été fait à la demande de la Société d'Encouragement de Berlin

On a d'abord déterminé la composition des lingots de nickel, puis le coefficient de dilatation du nickel pur en barres fondues et en barres forgées à diverses températures.

Il est à peu près le même pour les barres fondues que pour les barres forgées.

La résistance électrique du nickel pur, qui est la même pour le métal fondu ou forgé, a varié de 9,5 à 11,5 dans 27 barres étudiées.

La résistance mécanique montre que l'élasticité et la résistance des barres martelées sont bien plus grandes que celles des barres fondues.

On a fait l'étude d'un acier-nickel qui a été fait avec un nickel pur de MM. Basse et Selve (sans addition de manganèse) et avec un fer presque chimiquement pur préparé chez Krupp à Essen.

Le nickel contenait 98,24 p. 100 de nickel;

Le fer contenait 99,71 p. 100 de fer.

On fit alors des aciers-nickel contenant une teneur variant de 0,0 à 100 p. 100 de nickel. Le poids total des échantillons était de 20 kilogrammes. On remarqua que le garnissage de l'appareil de fusion devait être en argile réfractaire et nn en craie. On vit aussi qu'on ne peut pas plus fondre sans l'oxyder un nickel ou un acier-nickel riche en nickel sans magnésium, que l'on ne peut fondre un fer pur ou un acier-nickel riche en fer sans aluminium.

On fit des expériences mécaniques sur les lingots obtenus.

Les coulées avaient été faites dans des lingotières en acier polies d'abord puis non polies lorsque l'on vit que le poli favorisait l'absorption du nickel par les parois de la lingotière et la liquation de l'alliage. Les essais mécaniques ont donné des résultats que l'on peut résumer ainsi :

1° Les charges correspondant à l'allongement élastique maximum et à la rupture croissent proportionnellement à la teneur en nickel jusqu'à ce que Ni = 10 p. 100, puis elles décroissent jusqu'à Ni = 30 p. 100. L'alliage à 30 p. 100 ne supporte pas le forgeage. Entre 30 et 60 p. 100 les charges cor-

respondant à l'allongement élastique maximum décroissent lentement, tandis que la charge à la rupture est plus grande pour Ni = 60 p. 100, que pour Ni = 30 p. 100. Cette dernière décroît pour Ni = 90 p. 100.

2° La résistance à la rupture est à peu près la même pour le fer pur et pour le nickel pur, mais l'extensibilité (allongement mesuré à la rupture) est, pour le nickel, moitié de celle du fer.

Pour l'alliage à 8 p. 100 de nickel, l'accroissement de résistance est de 20,3 p. 100 à l'allongement élastique maximum et de 73 p. 100 à la rupture.

Il résulte d'autres mesures que la résistance au cisaillement (avec l'appareil construit exprès pour ces mesures par M. Martens) suit les mêmes variations que la *résistance* à la compression.

Ainsi, pour l'acier à 16 p. 100, la résistance à la compression est 5,25 fois plus forte que pour le fer pur; celle au cisaillement l'est 2,55 fois seulement.

Le coefficient de dilatation de l'acier-nickel a été déterminé comme celui du fer pur. Pour la teneur de 16 p. 100 en nickel il est plus petit que celui du nickel pur du commerce.

D'après MM. Georges Charpy et Louis Grenet, les aciers renfermant moins de 0,50 p. 100 de carbone se dilatent de la même manière que les aciers recuits lorsque l'on effectue la trempe en partant des températures comprises entre 700° et 1000°.

Si la proportion de carbone est supérieure à 0,50 p. 100, sans dépasser cependant 1 p. 100, on observe pour les petits barreaux trempés à l'eau froide, après avoir été chauffés au-dessus de 900°, une contraction vers 300°; et vers 350° la courbe de dilatation reprend son allure normale.

Si la teneur en carbone est plus élevée que 1 p. 100 et que l'on cherche à étudier la loi de dilatation des petits barreaux trempés à l'*eau* froide après qu'ils ont été portés à 900°, on trouve deux points anormaux dans la courbe correspondant à deux contractions pour les températures de 125-170° et de 310-350°.

Ces phénomènes ne s'expliquent guère par les théories actuelles et promettent d'ouvrir des voies nouvelles sur la constitution des aciers (1).

**Ferro-silicium.** — Le ferro-silicium a été l'objet d'une étude critique de M. G. de Chalmot que je résumerai en quelques mots.

On a pu préparer des ferro-siliciums à 11-13 p. 100 de silicium au haut fourneau. Il faut le four électrique pour avoir 25 et 50 p. 100 de silicium. De Chalmot a préparé des alliages variant de 12 à 46,5 p. 100 de silicium. Au-dessus de 50 p. 100, le silicium n'est plus combiné; il cristallise en cristaux noirs. Dans ces alliages il semble que l'on a deux espèces de combinaisons définies : $Fe^2Si^2$ et $FeSi^2$, produits qui ont été obtenus et analysés; le premier contient 25 p. 100 de silicium, le second 50 p. 100. Ces échantillons sont blancs ou gris; celui à 25 p. 100 peut être poli et ressemble à l'argent (plus foncé).

Celui à 32 p. 100 peut encore être fondu au creuset dans un four soufflé. Au-dessus, il faut le four électrique. On ne peut les refondre au cubilot sans oxyder le silicium. Les ferro-siliciums pauvres se moulent bien, les autres se

(1) C. CHABRIÉ, *La science au XX^e siècle*, n° 21, 15 décembre 1904.

fendillent par refroidissement, moins, si le refroidissement est lent.

Tous sont très peu magnétiques, et ils ne le sont pas du tout au-dessus de 30 p. 100.

Ils sont d'autant moins denses et d'autant plus cassants qu'ils sont plus riches en silicium.

Ils sont très durs; ils conduisent bien l'électricité et résistent aux agents d'oxydation, à moins qu'ils soient acides; ils servent comme anodes. Les plus riches servent aux moulages d'objets d'art.

Ils résistent aux acides, surtout lorsqu'ils ne sont pas pulvérisés. L'acide fluorhydrique fait exception, il les dissout bien.

Pour faire ces alliages on prend un bon minerai de fer, du coke quelconque et du sable en grains assez gros pour qu'il ne soit pas entraîné par le tirage du four, car il est léger. Le minerai de fer doit être en poudre fine.

Il faut un excès de silice parce qu'une partie est volatilisée.

Ces alliages ont été préparés par la Wilson Aluminium Company, à l'usine Holcomb Rock. On a employé 150 chevaux électriques; on peut aller jusqu'à 1000 chevaux. Dans le four de M. de Chalmot on charge par le haut et on recueille le ferro-silicium par le bas, par un trou de coulée; on a très peu de scories.

On a dépensé deux fois plus de force motrice pour des alliages à 35 p. 100 que pour ceux à 25 p. 100.

Les alliages riches en silicium pourraient remplacer l'aluminium dans le procédé Goldschmidt.

Le silicium provenant de la réduction des silicates accompagne souvent le manganèse et le fer dans la fonte. Le manganèse provient ou bien des oxydes de manganèse mêlés aux minerais de fer ou bien des ferro-manganèses ajoutés aux aciers dans les opérations d'affinage.

M. Vigouroux a autrefois fait connaître le siliciure de manganèse $SiMn^2$, et M. de Chalmot a obtenu dans le four électrique un autre siliciure $Si^2Mn$. MM. Carnot et Goutal ont découvert un troisième siliciure dont la formule serait SiMn.

Ces composés n'avaient jamais été séparés complètement des produits qui prenaient naissance avec eux. Leur composition restait douteuse.

M. Lebeau les a préparés (1903) en utilisant la réaction du siliciure de cuivre qui lui avait donné des siliciures de cobalt et de fer lorsque les trois éléments, silicium, cuivre et cobalt ou fer étaient en présence. M. Lebeau a chauffé pendant deux minutes, au four électrique, avec un courant de 400 ampères sous 70 volts, 100 grammes d'un alliage de cuivre et de manganèse avec 10 grammes de silicium cristallisé et il a obtenu le produit $SiMn^2$ en cristaux. Il a pu réaliser la même synthèse en chauffant au four à gaz du sodium et du fluosilicate de potassium avec un mélange d'oxyde de manganèse et de cuivre.

Ce composé est peu attaqué par l'acide nitrique, mais l'acide chlorhydrique et la potasse le dissolvent ou le détruisent quoique avec lenteur.

Le siliciure SiMn se produit de la même manière en faisant varier les proportions des corps réagissants. Ce dernier est plus dur et aussi bien cristallisé que le précédent et il est plus résistant à l'action de l'acide chlor-

hydrique au point que l'on peut utiliser cette propriété pour les séparer.

Si le rapport du poids du cuivre à celui du manganèse restant constant et voisin de 3 à 1, on fait varier les proportions de silicium, on obtient divers composés tendant vers une composition fixée qui ont donné les produits $SiMn^2$. SiMn et $Si^2Mn$ lorsque les quantités de silicium étaient de 10 p. 100, ou de 15 p. 100 ou de 30 p. 100; et chacun de ces composés possède une structure et des propriétés bien nettes permettant de le caractériser.

(Voir aussi le mémoire de M. Lebeau, sur les constituants siliciés définis des produits de l'électro-métallurgie, au Congrès de chimie appliquée de Berlin en 1903.)

**Utilisation des minerais de fer en poudre.** — L'utilisation du minerai de fer pulvérulent obtenu par le procédé de « concentration » a été bien exposée par le professeur G. Wilborgh dont je vais reproduire les conclusions.

On sait que l'on peut enrichir un minerai de fer en le pulvérisant et en le faisant passer entre des électro-aimants qui attirent les grains magnétiques du minerai et non pas ceux de la gangue, laissant, d'un côté de l'appareil, tomber le minerai enrichi et de l'autre la gangue. Mais un minerai en poudre est souvent difficile à employer. Voici les quatre manières dont on peut s'en servir :

1° Par addition directe aux charges dans le haut fourneau;

2° Par agglomération avant de charger dans le haut fourneau;

3° Comme matière d'affinage dans le four à sole.

4° Pour la production de loupes de fer directement au four à sole;

Nous savons qu'on peut aussi l'employer dans le procédé Goldschmidt.

Examinons ces cas séparément :

1° *Emploi direct dans le haut fourneau.* — L'inconvénient résulte de ce que le minérai fin et dense tombe trop vite en bas du haut fourneau avant d'avoir été réduit et aussi de ce qu'il peut adhérer à la paroi du four et former des concrétions ou « échafaudages ». Des expériences furent faites par le Dr Blankett de Stockholm, à Widlitz, dans le gouvernement d'Olonetz en Russie. Il en est résulté que l'on doit employer avec ce minerai du charbon plus menu que celui nécessaire lorsque l'on prend du minerai boueux ou du minerai pourpre produit des grillages ou des pyrites de fer qui sont cependant plus fins, mais moins denses. L'inconvénient des « échafaudages » est qu'ils se détachent tout d'un coup et tombent dans le creuset à l'état de minerai froid non réduit. Et puis, comme il est pulvérulent, le minerai se laisse entraîner par les gaz du haut fourneau. A Widlitz ce déchet fut de 8 à 10 p. 100.

2° *Agglomération avant la fonte au haut fourneau.* — On agglomère le minerai pulvérisé par différentes méthodes. Si on le chauffe directement, l'opération marche bien avec un minerai silicaté assez fusible, mais pas avec les autres. Alors on y ajoute un liant. Ce liant ne peut être du gypse qui introduirait du soufre (par réduction) dans le minerai, ni du chlorure de magnésium qui donnerait du chlore et de l'acide chlorhydrique qui attaqueraient le fourneau, mais on peut prendre la chaux qui convient à tous les minerais, qui favorise la réduction des minerais silicatés et qui donne des briquettes qui durcissent d'elles-mêmes avant d'être employées. On peut aussi prendre comme liant du charbon de bois pulvérisé ainsi que le conseille Carl Eriesson et que le fit Dolerus à Islinge.

3° *Emploi du minerai pulvérisé au four à sole pour affiner la fonte.* — On peut, pour cet usage, charger 11k,1 de fonte avec 1k,22 de minerai concentré au four Martin à sole basique, d'après une expérience du Dr Tholander faite à l'aciérie de Hofers (septembre 1897).

4° *Réduction directe des minerais pulvérulents.* — Wiborg a imaginé un modèle spécial de four avec récupérateurs. Un courant de gaz (gaz à eau) s'échauffe dans des récupérateurs, puis passe sur la sole à réduction.

Là, le minerai pulvérulent, déjà réduit en partie par le charbon de bois pulvérisé, se réduit encore par l'oxyde de carbone et l'hydrogène du gaz à l'eau introduit. Puis les flammes perdues passent dans des carneaux où les gaz sont brûlés au contact de l'air et échauffent une chambre de chauffe où le minerai pulvérisé est porté à une haute température. On le pousse ensuite de la chambre de chauffe à la chambre de réduction où il est réduit directement en fer et non en fonte. Les loupes de fer retiennent du charbon en poussière dont on les débarrase par un courant d'air.

**Sur l'analyse et les propriétés de quelques éléments combinés au fer.** — On sait que la présence de l'oxygène, combiné au fer, diminue beaucoup la résistance de l'acier au laminage. Il faut donc savoir le doser et interpréter les résultats.

Pour le doser on a trois méthodes qui sont exposées dans des mémoires de Ledebur, dans un travail de Gladky et dans quelques notes de Calvert, d'Akerman, de Stummer, de Gruner, de Platz et de Tucker.

Les trois méthodes sont :

I. — Un courant de chlore sur le fer chauffé enlève tout le fer à l'état de chlorure $Fe^2Cl^6$ volatil et laisse l'oxyde $Fe^2O^3$ mêlé à du charbon, à de l'oxyde de manganèse, etc.;

II. — On dissout le fer dans un dissolvant de manière que l'oxyde de fer reste insoluble. Mais le résidu n'est pas de l'oxyde de fer pur;

III. — On réduit l'acier par l'hydrogène. On pèse l'eau (mais on fait partir les gaz dissous). C'est la meilleure méthode d'après Romanoff qui a vu que :

1° Un acier pour être bon au laminage ne doit pas contenir plus de 0,10 p. 100 d'oxygène ;

2° La teneur moyenne des aciers varie de 0,00 à 0,29 p. 100;

3° Il y a un rapport inverse net entre la teneur en oxygène et la densité des aciers.

Le maximum d'oxygène dans un acier fait au four Martin se trouve au moment qui coïncide avec une demi-heure de séjour dans le four en prenant pour origine du temps le moment où la charge est complètement fondue dans le four Martin.

Les deux additions de ferro-manganèse font diminuer rapidement la quantité d'oxygène qui dans un cas passe de 0,39 p. 100 au plus à 0,00 au moment de la coulée, et, dans un autre cas, de 0, 56 p. 100 au moment du maximum, à 0,33 à la fin de l'opération. Dans ce second cas, cinq minutes après la coulée, l'oxygène avait disparu en partie pour finir à 0,11 p. 100 (d'après Romanoff).

Pour doser le chrome et le manganèse dans les aciers, Léopold Schneider indique les procédés que voici :

On oxyde les oxydes inférieurs du chrome au moyen de l'acide sulfurique au dixième, puis par l'acide azotique, enfin par l'oxyde de plomb et on fait bouillir — on filtre. Le chrome est à l'état d'acide chromique qu'on dose à l'aide de la solution de fer et d'ammoniaque après avoir précipité le fer et le manganèse par l'ammoniaque, puis en déterminant la qualité du fer non peroxydé par une solution titrée de permanganate. Pour le manganèse le traitement par l'acide azotique et l'oxyde puce répété deux fois donne l'acide permanganique. On a donc les acides chromique et permanganique en solution. Comme on a déterminé l'acide chromique plus haut, on peut déterminer l'acide permanganique par liqueur titrée de sulfate de fer et d'ammoniaque.

MM. Ad. Carnot et Goutal ont conclu de leurs recherches, que le manganèse, le nickel, le titane et le cuivre sont simplement dissous dans les aciers ; mais que le chrome forme des composés complexes avec le fer et le carbone ; et que le tungstène et le molybdène donnent avec le fer des combinaisons définies : $Fe^3Tu$ et $Fe^3Mo^2$. Ces savants ont vu qu'il y a des carbures doubles définis dans les différents aciers qui sont, dans les aciers chromés : $3Fe^3C,Cr^3C^2$ et $Fe^3C,3Cr^3C^2$ ; dans les aciers carburés au tungstène et au molybdène on a : $Fe^3C,TuC$ et $Fe^3C,Mo^3C$. Enfin, dans les ferro-manganèses dont la teneur ne dépasse pas 30 p. 100 : $2Fe^3C,Mn^3C$; $Fe^3C,2Mn^3C$ et $Fe^3C,Mn^3C$.

Hanns Juptner von Johnstorff (1897) a montré que le phosphore favorise la séparation du carbure de fer (plus fusible que le fer pur) et diminue, par suite, la faculté que possède le métal de durcir à la trempe.

Ces conclusions ont été confirmées par les recherches de Campbell et Babcok.

MM. Campbell et Sundström ont essayé de mesurer la diffusibilité du sulfure de cuivre (5 p. 100 d'oxysulfure de cuivre pour 3 p. de sulfure cuivreux) dans l'acier, en plaçant ce mélange dans une cavité creusée dans l'acier et en chauffant le tout.

La diffusibilité est plus rapide si la surface de la cavité n'est pas polie, mais attaquée (avant) par l'acide chlorhydrique. Elle est aussi moins grande si l'atmosphère est réductrice que si elle est oxydante.

Elle est presque nulle à 1100° et presque complète à 1200°C. On retrouve 86,78 p. 100 du cuivre mis en expérience dans le support en amiante du bloc d'acier.

Le rôle des divers éléments associés au fer a fourni la matière à de nombreux mémoires.

M. Osmond a présenté en 1889 à l'Institut du fer et de l'acier, un mémoire magistral sur « Les points critiques du fer et de l'acier ».

Il a étudié, avec le pyromètre Le Châtelier, la *recalescence du fer* observée d'abord par Gore en 1869, puis par Barrett en 1873, et il a vu qu'en laissant refroidir l'acier extra-doux chauffé d'abord à 1000°, on observe trois points pour lesquels il y a dégagement de chaleur :

1° (La température allant en descendant) à 850° C., c'est le point AR.3;

2° (La température décroissant encore) à 750° C., c'est le point AR.2.

D'après Osmond, ce point ne marque qu'une recalescence secondaire, un retard sur AR.3.

3° Enfin, à 650° C., c'est le point AR.1. Ce point s'accentue dans l'acier

plus carboné. Il correspond à la combinaison $Fe^3C$ découverte, à la fois, par Sir F. Abel et par le Dr Müller.

Osmond pense que AR.3 correspond à une modification allotropique du fer dur des hautes températures au fer ductile des basses températures. Ce fer dur il l'appelle *fer* β, le fer ductile étant le *fer* α. La dureté provoquée par la trempe serait due à la présence du fer β rendu stable aux basses températures par refroidissement brusque.

Osmond a démontré que AR.3 est d'autant plus bas que l'acier est plus carburé. Si la proportion du carbone est de 0,75 p. 100. AR.3 se confond avec AR.1.

Osmond a vérifié pour l'acier que le pouvoir durcissant d'un élément — c'est-à-dire le pouvoir de retenir le fer à l'état β dans le métal refroidi — est d'autant plus grand que son volume moléculaire est plus faible. C'est la loi générale de Newlands et Mendéleeff vérifiée pour les alliages par Roberts-Austen.

Donc les éléments à volume moléculaire inférieur à celui du fer agiront comme la trempe. Ce sont :

C, Bo, Ni, Mn, Cu (vol. m. $< 7,2$) ; et ceux à volume moléculaire $> 7,2$ agiront comme le recuit :

Ce sont : Cr, Tu, Al, Si, As, P, S.

Pour ces trois derniers, Osmond admet que les combinaisons avec le fer masquent leur rôle en compliquant le phénomène.

Osmond fait remarquer que AR.3 marque le passage du fer de l'état non magnétique à l'état magnétique. On sait que l'acier au manganèse est très dur et non magnétique.

Cette théorie d'Osmond fut combattue par Hadfield en Angleterre, Howe en Amérique, Ledebur en Allemagne, par les expériences du Dr Sorby et par Arnold ; elle a été défendue par presque tous les métallurgistes et par Roberts-Austen.

Arnold pensa que les points AR.3 et AR.2 pourraient n'être qu'un seul poin et correspondre seulement à un changement de l'état cristallin à l'état amorphe ; mais Osmond a montré que la cristallisation se produit au-dessus de 900°.

De plus, Roberts-Austen, en 1893, montra que le point AR.2 est distinct de AR.3 et que AR.2 est indépendant de la température initiale, ce qui n'a pas lieu pour AR.3 qui est plus bas quand la température initiale est plus élevée.

Osmond a admis depuis que AR.2 est distinct de AR.3 et que AR.2 correspond à la disparition du magnétisme ou à son apparition si la température décroît.

M. Arnold s'est proposé de chercher :

1° Si l'influence des éléments étrangers sur le fer suit la loi indiquée par Roberts-Austen ;

2° S'il existe une modification du fer dur (fer β de Osmond).

Pour cela il a préparé des alliages homogènes de fer et des éléments. Ces expériences sont difficiles pour quatre raisons :

1° Il faut maintenir la température à 1700 pendant plusieurs heures ;

2° Introduire les éléments étrangers très purs ;

3° Il faut des creusets grands, très réfractaires et n'apportant rien à l'alliage ;

4° Il faut éviter l'oxydation pendant la fusion, car elle rend le métal cassant au laminage. Pour cela, on ajoute 0,1 p. 100 d'aluminium quelques minutes avant la coulée.

Arnold qui n'a pas réussi à combiner le bore au fer, en conclut que Osmond a tort de lui assigner un rôle analogue à celui du carbone.

MM. Moissan et Charpy ont obtenu un acier au bore en chauffant du fer réduit avec du bore amorphe dans un tube traversé par l'hydrogène. Ce borure de fer a été ajouté à un acier très doux fondu. On a eu un acier au bore prenant la trempe lui donnant une résistance plus grande à la rupture, mais presque pas plus de dureté.

Arnold trouve par des expériences mécaniques de traction, d'écrasement et de pliage, que la loi de Roberts-Austen (admise par Osmond comme nous l'avons dit) ne se vérifie pas. Ainsi le cuivre dont le volume moléculaire est voisin de celui du fer, ne devrait pas avoir d'action durcissante. Or, d'après lui, il l'a, et considérable, plus grande que celle du nickel qui passe pour en avoir une énorme, venant aussitôt après celle du carbone.

Il ajoute qu'on ne peut pas comparer l'action durcissante du carbone si grande aux effets si petits produits par les autres éléments.

Au point de vue microscopique, en examinant du fer normal laminé, décapé à l'acide azotique, M. Arnold a observé une masse de cristaux du système cubique offrant l'aspect :

1° De surfaces lisses et brillantes composées de fer pur ;

2° De surfaces rugueuses grisâtres contenant sans doute du carbone ;

3° De nodules de couleur brune de carbure $Fe^3C$ montrant une structure lamellaire cristalline.

Si l'on prolonge l'action de l'acide nitrique, on voit les cristaux entourés d'une gaine. C'est sur ce fait que Osmond et Werth ont basé leur théorie de la structure cellulaire de l'acier. Selon eux, cette gaine, ce ciment, qui entoure les cristaux, c'est le carbure de fer.

Arnold a fait voir que la gaine apparaît dans un acier ne contenant que 0,04 p. 100 de carbone ; il n'y aurait donc pas assez de carbone pour faire un ciment de $Fe^3C$. Il pense que l'aspect de la gaine est dû à l'attaque des bords des cristaux par l'acide qui forme comme des miroirs qui reflètent la lumière et présentent l'aspect de gaines enveloppant les cristaux. Il a examiné les alliages avec le nickel, le chrome, le tungstène, le manganèse, le silicium, le cuivre, l'aluminium, le phosphore, l'arsenic, le fer fondu non laminé. Les cristaux avec le phosphore sont plus grands que le champ du microscope (à 600 diamètres).

Ensuite, Arnold a étudié les phénomènes de recalescence eux-mêmes pour le fer et pour les alliages, et a conclu de tout son travail que, seul, le carbone est capable de donner à l'acier trempé une dureté appréciable.

Relativement au point de cristallisation du fer, en opérant sur une tôle suédoise présentant au microscope des gros cristaux de fer pur et donnant à l'analyse 99,80 p. 100 de fer, il a fixé le point de cristallisation vers 750° en regardant au microscope, car à 850° il présente l'aspect du fer fondu. Or, AR.2 est à 742°. D'après lui, ce serait le point de cristallisation du fer.

M. Arnold a étudié les phénomènes de diffusion solide sur des sections d'aciers cémentés examinés au microscope. Il a trouvé que :

I. — La diffusion du carbone, dans l'opération de la cémentation, comprend deux variétés distinctes d'interpénétration :

1° L'interpénétration de la substance correspondant au carbure $Fe^{24}C$ et du fer pur ;

2° L'interpénétration du carbure normal $Fe^{3}C$ et du sous-carbure $Fe^{24}C$.

II. — L'interpénétration de $Fe^{24}C$ et du fer pur est plus rapide etse produit à plus basse température que l'interpénétration de $Fe^{24}C$ et de $Fe^{3}C$.

III. — L'interpénétration de $Fe^{24}C$ et du fer commence au point AR.2 (environ 750° C.), et coïncide avec le dégagement de gaz si on fait le vide au-dessus de la masse de fer.

L'interpénétration de $Fe^{24}C$ et de $Fe^{3}C$ ne se produit que si l'on atteint 950° C. (1).

(1) Je conseille beaucoup au lecteur d'étudier un récent article de MM. Osmond et Cartaud sur *Les enseignements scientifiques du polissage* (*Revue générale des Sciences* du 30 janvier 1905).

# LES MÉTAUX PRÉPARÉS AU FOUR ÉLECTRIQUE

## LES FOURS ÉLECTRIQUES APPLIQUÉS A LA MÉTALLURGIE

J'ai parlé des fours de Cowles et de Héroult dans la métallurgie de l'aluminium. Dans ce chapitre je ne traiterai que des fours électriques construits de manière à utiliser la très haute température de l'arc pour produire des effets thermiques qu'on ne pouvait pas obtenir avec les fours à gaz.

On sait que les anciens appareils, proposés à cet effet, ne permettaient pas de séparer l'action calorifique du courant de son action électrolytique. Le four de Siemens, breveté en 1879, qui pourrait échapper à cette critique, ne semble pas avoir donné des résultats dont les industriels aient dit beaucoup de bien.

C'est à Moissan (1) que revient l'honneur d'avoir construit un four électrique d'un maniement commode, présentant l'avantage de fonctionner seulement comme source de chaleur, et surtout d'avoir montré quel parti merveilleux la métallurgie et la chimie des carbures métalliques peuvent tirer de ce nouvel auxiliaire.

Je décrirai successivement le four électrique de Ducretet et Lejeune, qui est un petit modèle commode pour des recherches de laboratoire, et celui de Moissan à creuset et à tube ; puis je montrerai comment Moissan a pu préparer avec cet instrument les métaux réfractaires tels que le chrome, le manganèse, le molybdène, le tungstène et l'uranium.

*Four de Ducretet et Lejeune.* — L'appareil est formé par une voûte en matériaux réfractaires recouvrant un espace sur lequel on peut placer un creuset mobile que l'on peut surveiller en fermant les ouvertures latérales de la voûte par des lames de mica.

L'arc électrique se produit au-dessus du creuset, entre les extrémités de deux gros charbons qui pénètrent chacun par un côté opposé de la voûte et dont le grand axe est oblique, l'extrémité la plus basse étant celle où l'arc jaillit près du creuset.

Les charbons sont montés dans des garnitures métalliques qui permettent de faire varier leur distance. Un aimant placé près de l'appareil peut servir à diriger l'arc en lui donnant une forme plus allongée si cela est nécessaire.

Le creuset mobile placé à l'intérieur de l'appareil est en charbon, ou en

(1) H. Moissan, *C. R. de l'Acad. des sc de Paris*, 1892, 1893, 1894, 1895, 1896, et *Le Four électrique*, Paris, 1897, Steinheil, éditeur.

plombagine, en magnésie, en pierre calcaire, en chaux ou en métal selon les besoins.

*Four de Moissan.* — Le four de Moissan se compose de deux briques en *chaux vive* appliquées exactement l'une sur l'autre (fig. 197). Au centre, elles contiennent chacune des excavations qui se regardent : celle de la brique inférieure peut recevoir un creuset ; celle de la brique supérieure laisse passer l'arc électrique. Des rainures ménagées dans les briques permettent d'introduire les électrodes en charbon qui sont maintenues par des supports glissant sur un madrier sur lequel repose tout l'appareil.

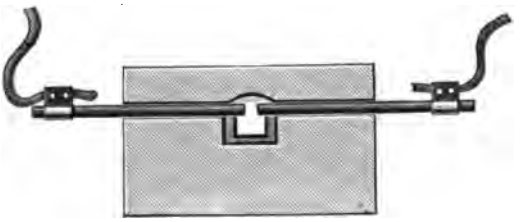


Fig. 197. — Four électrique de M. Moissan. — Vue du creuset et des électrodes.

Les électrodes en charbon sont faites en mêlant avec du goudron du charbon provenant du dôme des cornues à gaz et en soumettant le tout à une forte pression. Le charbon est d'abord lavé à l'acide chlorhydrique pour être débarrassé du fer qu'il contient.

Les creusets sont faits comme les électrodes : on aisse un espace autour d'eux afin que les rayons calorifiques les enveloppent complètement.

Ce creuset serait réducteur pour la chaux à la température de l'arc ; on le fait reposer sur une couche de magnésie qui est le seul oxyde irréductible dans ces conditions. Mais la magnésie serait mauvaise pour constituer le four, étant trop conductrice de la chaleur.

M. Moissan a aussi construit des fours en *carbonate de chaux*.

Les dimensions relatives à un four (voir fig. 98) de ce genre destiné à fonctionner sous un courant de 1000 ampères et de 110 volts mettant en jeu une énergie de 150 chevaux sont de 40 centimètres pour la longueur de la brique inférieure, de 30 centimètres pour sa largeur et de 28 centimètres pour sa hauteur. La brique supérieure, de même longueur et de même largeur, n'a que 15 centimètres de hauteur.

Les blocs destinés à former ces briques sont desséchés soigneusement pendant vingt-quatre heures ; puis ils sont travaillés rapidement pour présenter la concavité destinée au creuset et les rainures horizontales ménagées au passage des électrodes qui ont de 4 à 5 centimètres de diamètre sur 50 centimètres de longueur et qui émergent d'environ 35 centimètres de chaque côté du four. La partie des électrodes extérieure au four est saisie par des supports montés sur des tiges verticales isolantes placées sur une glissière qui permet de faire entrer plus ou moins ces électrodes dans le four.

Lorsque l'on veut se servir de creusets de magnésie, on emploie pour les fabriquer le procédé de Schlœssing. Il consiste à prendre de l'hydrocarbonate de magnésie que l'on calcine à très haute température, que l'on pulvérise et que l'on mêle avec une solution étendue de carbonate d'ammoniaque. On lave la masse insoluble et on la calcine à la température aussi élevée que possible d'un four à vent.

Cette magnésie est délayée avec de l'eau et moulée sous la forme de l'objet

à préparer. On sèche ensuite la pièce obtenue très lentement et on la cuit au four à moufle. La matière ainsi traitée ne subit de retrait qu'au four électrique. On a prétendu (Ditte) qu'à la haute température de l'arc, la magnésie se polymérisait, et ce fait semble être prouvé par l'accroissement de la densité qui de 3,193 passe à 3,654 lorsqu'elle a subi la fusion. Elle prend d'ailleurs un aspect cristallin.

Lorsque l'on se propose de faire durer un peu longtemps une expérience au four électrique, la chaux n'est plus assez réfractaire. On double alors les parois de l'excavation voisine de l'arc de plaques formées de magnésie et de charbon, de telle sorte que la face de charbon soit dirigée du côté du creuset et la face

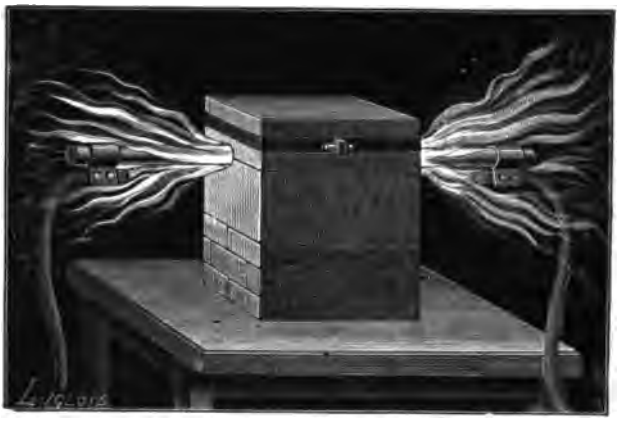


Fig. 198. — Four électrique de M. Moissan. — Vue pendant le passage de l'arc.

de magnésie du côté de la chaux. Si la plaque de charbon n'était pas séparée de la chaux par la magnésie, la chaux et le charbon réagiraient l'un sur l'autre et donneraient du carbure de calcium fusible à la température de l'expérience.

Pour conduire le four électrique, on approche d'abord les deux électrodes à la distance d'environ un centimètre et l'on fait jaillir l'étincelle ; ensuite, lorsque le four est assez chaud pour que l'on n'ait plus à craindre de voir l'arc s'éteindre, on écarte les électrodes de 2 à 3 centimètres et même de 5 à 6 centimètres, si le creuset contient une substance volatile et bonne conductrice de l'électricité, comme l'aluminium par exemple.

Des flammes sortent par les intervalles compris entre les électrodes et les parois du four (fig. 198).

A la fin de l'expérience, les électrodes sont transformées en graphite sur une longueur de plusieurs centimètres et le dôme du four, c'est-à-dire la face inférieure de la brique supérieure, est fondu et présente des stalactites de chaux fondue. Tel est le four à creuset.

Si l'on veut chauffer une substance dans un tube pour éviter que les gaz produits ne réagissent sur elle, on la place dans un tube qui traverse de part en part la brique inférieure de manière que la partie du tube que l'on veut chauffer occupe la situation qu'occupait le creuset dans la cavité de cette brique. Ce

tube, qui est en charbon, est placé perpendiculairement à la direction des électrodes et immédiatement au-dessous de l'arc, à un centimètre environ; il doit être isolé de la chaux du four par des rondelles de magnésie (fig. 199).

La brique qui renferme ce tube a 30 centimètres de longueur, 25 centimètres de largeur et 15 centimètres de hauteur.

Le tube a de 5 à 40 millimètres de diamètre. Il peut être revêtu intérieurement de magnésie si l'action du carbone est à redouter; ses extrémités sont lutées avec des bouchons formés d'un mélange de magnésie et d'un silicate alcalin.

Si on veut prolonger les réactions pour les faire porter sur une quantité de matière plus grande, on incline le tube contenu dans le four; on y introduit

Fig. 199. — Four électrique de M. Moissan. — Disposition employée pour chauffer les tubes.

successivement les corps qui doivent réagir par l'extrémité la plus élevée, et on recueille les produits fondus qui s'écoulent par l'extrémité la plus basse. Ainsi, avec un courant de 600 ampères et de 60 volts on a recueilli en une heure une masse de chrome de 2 kilogrammes produite petit à petit d'une manière continue dans le tube.

C'est sous cette forme, et en remplaçant le tube par une sole consistant en un vaste espace chauffé par plusieurs arcs parallèles, que l'on peut concevoir l'établissement d'un four électro-métallurgique industriel.

Nous en verrons des exemples à propos de la fabrication de l'*acier électrique*.

## PRÉPARATION DES MÉTAUX RÉFRACTAIRES

### CHROME — (Cr = 52,1)

**État naturel.** — Le chrome se trouve dans la nature sous deux états principaux : le chromate de plomb ou *crocoïse* et le *fer chromé*.

La *crocoïse*, nommée aussi *plomb rouge de Sibérie*, a pour formule $CrO^4Pb$. Elle se présente souvent en lames ou en petits cristaux rouge-hyacinthe trans-

parents et fragiles, à éclat adamantin ; sa poussière est jaune orangé.

Elle cristallise dans le système monoclinique. Sa densité est voisine de 6 et sa dureté varie de 2,5 à 3.

Elle donne une scorie fusible par l action de la chaleur et est attaquée à chaud par l'acide chlorhydrique qui donne une solution verte et un précipité blanc formé de chlorure de plomb.

On l'a trouvée en Sibérie à Bérésowsk, dans les filons quartzeux des terrains primaires, et au Brésil dans un granite décomposé.

Le *fer chromé* ou *chromite de fer* a une composition représentée par la formule $Cr^2FeO^4$ que l'on peut écrire $Cr^2O^3.FeO$. Le protoxyde de fer est quelquefois remplacé par de la magnésie : cette substitution est telle, que la proportion d'oxyde de fer varie du simple au double (19 à 38 p. 100). Ce minéral, que l'on nomme quelquefois *sidérochrome*, cristallise en octaèdres du système cubique. Souvent on le trouve en masses grenues noirâtres à poussière brune. Il est inattaquable aux acides et infusible dans les fours à gaz ou au chalumeau.

On le trouve associé à la serpentine et il est répandu dans beaucoup de localités.

Le *chromocre* est un composé mal défini renfermant du chrome oxydé mélangé de silicates d'alumine avec lesquels il forme des enduits terreux. On le trouve dans l'arkose des Ecouchets, près du Creusot.

Historique. — Le chrome a été découvert en 1797 par Vauquelin (1) dans le plomb rouge de Sibérie, et quelques années plus tard dans le fer chromé.

Sainte-Claire-Deville le préparait en chauffant dans un fourneau à vent un mélange d'oxyde de chrome pur avec du charbon de sucre. Comme on n'atteignait pas la température de fusion du chrome, on obtenait une masse métallique plus ou moins poreuse ou compacte selon les parties examinées. Le chrome contenait du carbone et du silicium lorsque la brasque était siliceuse.

Wöhler a réduit le chlorure de chrome violet par le potassium, et ce procédé a été modifié par Fremy qui s'en est servi pour obtenir des cristaux de chrome. Fremy fait passer de la vapeur de sodium entraînée par de l'hydrogène sur du chlorure de chrome chauffé. Wöhler (2) a aussi préparé du chrome cristallisé, mais en chauffant un mélange de chlorure de chrome, de chlorure de potassium et de sodium et de zinc en grenaille. Le culot de zinc formé était dissous dans un acide.

*H. Debray* a réduit dans un creuset brasqué du chromate de plomb et a traité le culot de plomb obtenu par un acide (azotique étendu). Il a eu également du chrome cristallisé.

*Bunsen* (3), en traitant la solution de protochlorure de chrome par la pile, a vu se former sur la cathode de platine, du chrome métallique en dépôt cohérent.

*Zettnow* (4) a repris le procédé de la réduction du chlorure par le zinc déjà indiqué par Wöhler, mais il a pris, au lieu du chlorure de chrome, un chlorure

(1) Vauquelin, *Ann. de chim. et de phys.*, XXV, 21, 1797.
(2) Wöhler, *Répertoire de chim. pure*, I, 483, 1859.
(3) Bunsen, *Poggend. Ann.*, XCI, 619, 1854.
(4) Zettnow, *Poggend. Ann.*, CXLIII, 477.

double de chrome et de potassium préparé spécialement. Il a obtenu du chrome cristallisé après avoir dissous le zinc dans l'acide nitrique.

*H. Moissan* (1) a préparé autrefois du chrome amorphe en chauffant à 350° dans un courant d'hydrogène l'amalgame de chrome, préparé pour la première fois par lui.

*Glatzel* (2) a fait réagir le magnésium sur le chlorure chromo-potassique dont la formule est $2\,KCl.Cr^2Cl^6$ dans un creuset de Hesse chauffé dans un fourneau à vent. On lave à l'eau, à l'acide nitrique, puis une dernière fois à l'eau et on sèche au bain-marie. La poudre obtenue a la couleur de l'ardoise pulvérisée et apparaît cristallisée au microscope. La densité est de 6,728 à 16° ; elle n'est pas magnétique ; elle est exempte de magnésium et de silicium et renferme 99,55 de chrome.

Le chrome cristallisé fourni par la méthode de Wöhler appartiendrait, d'après *Jäger* et *Krüss*, au système rhomboédrique (3).

En réduisant par l'aluminium l'oxyde de chrome, Goldschmidt, a obtenu rapidement de grandes quantités de chrome. On a trouvé dans le chapitre qui traite de l'aluminium les détails concernant cette intéressante méthode appelée *aluminothermie*.

**Préparation du chrome.** — Au point de vue industriel, on préparait seulement, il y a encore quelques années, le *ferrochrome* qui était un alliage de fer et de chrome carburé. On le produisait en réduisant dans les hauts fourneaux des mélanges d'oxydes de fer et de fer chromé naturel avec du charbon. Aujourd'hui, grâce au four électrique, on peut préparer le chrome pur.

On emploie le four à tube incliné dont la description a été donnée plus haut. On y introduit des mélanges d'oxyde de chrome et de charbon en mettant un petit excès de charbon. Ce que l'on obtient ainsi est une fonte de chrome, car le chrome fixe le carbone avec facilité. Les carbures connus sont $C^2Cr^3$ ( 13,33 p. 100 de C) et $CCr^4$ (5,45 p. 100 de C).

La fonte de chrome peut être affinée si on la soumet, après l'avoir réduite en morceaux et l'avoir mélangée d'oxyde de chrome, à l'action de l'arc électrique.

Il est préférable d'affiner par la chaux, qui donne alors du carbure de calcium et du chrome ne renfermant que 1,5 à 1,9 p. 100 de carbone.

On achève en traitant ce métal à la température de sa fusion par un oxyde double de calcium et de chrome.

Le chrome pur obtenu ainsi (4) est brillant, facile à limer, très dense (6,92 à 20°), facilement combustible, beaucoup plus difficilement fusible que le platine, mais pouvant être liquéfié sous l'aspect d'une masse très fluide au four électrique.

Le carbure $C^2Cr^3$ est très dur, il raye le quartz tandis que le chrome pur raye à peine le verre. On peut dire que le carbone qui rend le chrome difficile à travailler, au point que 1,5 p. 100 de ce métalloïde lui donne une dureté telle

(1) H. Moissan, *Bull. Soc. chim.*, XXXI, 149.
(2) Glatzel, *D. Chem. G.*, XXIII, 3127.
(3) Jäger et Krüss, *D. Chem. G.*, XXII, 2052.
(4) H. Moissan, *Le Four électrique, loc. cit.*, p. 206-217.

qu'il doit être poli avec des meules armées de diamants, lui donne une fusibilité beaucoup plus grande.

La Société Fr. Krupp d'Essen a pris un brevet (1) pour produire du chrome sans carbone, en électrolysant des chlorures doubles de chrome et d'alcalins fondus avec des cathodes en chrome ou en ferrochrome.

**Propriétés du chrome.** — Le chrome pur est inaltérable à l'air, à froid, peu attaquable par les acides. L'eau régale et les alcalis fondus n'ont pas d'action sur lui.

L'oxyde de carbone se comporte d'une manière intéressante, puisqu'il donne de l'oxyde de chrome et du carbure à la fois si l'on opère à 1200°.

Le nitrate et mieux le chlorate de potasse oxydent le chrome au rouge sombre.

Les alliages de chrome prendront chaque jour plus d'intérêt. Nous avons vu qu'il donne aux aciers des propriétés avantageuses. La résistance du cuivre double à peu près s'il contient 1 p. 200 de chrome. L'aluminium donne aussi avec ce métal des alliages susceptibles d'applications.

**Composés du chrome.** — En plus des alliages auxquels il ajoute des qualités utilisables, le chrome est employé à la fabrication des matières colorantes minérales. On part toujours du chromate ou du bichromate de potasse. Il est donc important de savoir préparer ces deux sels. Le premier est obtenu en neutralisant convenablement le second, lequel lui-même provient, dans l'industrie, de la réaction du bichromate de soude sur le chlorure de potassium. On voit que tout revient à savoir préparer le bichromate de soude.

**Préparation du bichromate de sodium** (2). — Le bichromate de soude se prépare en chauffant dans un four à réverbère muni de régénérateur de chaleur un mélange de fer chromé, de carbonate de soude et de chaux caustique dans une atmosphère très oxydante.

Le four contient trois soles superposées, sur chacune desquelles la matière séjourne huit heures.

La chaux est utile pour conserver à la masse sa porosité.

Le fer chromé pulvérisé et mêlé de la quantité convenable des réactifs énoncés est disposé sur une épaisseur de 10 centimètres sur la sole du four et l'on peut griller 2 500 kilogrammes de minerai avec 1 500 kilogrammes de houille en vingt-quatre heures, en ne laissant que 1 p. 100 du minerai non transformé.

En Allemagne, cette fabrication date de 1880 (usines de Römer et de Neuhaus), puis elle se développa en 1883 (usines de La Silesia à Saarau) et en 1888 (fabrique de Griesheim).

On reprend la masse par de l'eau (le double du poids de substance solide) et par un petit excès (5 p. 100) du carbonate de soude nécessaire à la transformation complète de la chaux en carbonate. L'opération est faite à 120-130°. Elle dure deux à trois heures. On chauffe par de la vapeur d'eau, et on sépare

(1) Fr. Krupp, Brevet allemand n° 81225.

(2) R. Wagner, F. Fischer et L. Gautier, 4e édit. franç., I, 896; Paris, 1901, Masson et Cie.

au filtre-presse le précipité d'oxyde de fer de la solution du chromate neutre. On concentre jusqu'à la densité de 1,5 dans des chaudières en fer, puis on acidifie dans des récipients en fer à double enveloppe pour le chauffage à la vapeur; ces récipients sont doublés en plomb.

On se sert de l'acide sulfurique à 80 p. 100 d'acide de formule $SO^4H^2$.

L'excès d'acide sulfurique est neutralisé par le carbonate de soude; puis, on sépare par turbinage le sulfate de soude qui se dépose par refroidissement.

On évapore dans des chaudières en fonte analogues à celles qui servent à concentrer la soude caustique. Elles sont chauffées à feu nu.

On filtre le liquide bouillant lorsqu'il marque 1,7 de densité et on obtient de fines aiguilles ou de grands cristaux selon que la liqueur est agitée sans cesse ou abandonnée à elle-même.

Le sel de soude obtenu de formule $Cr^2O^7Na^2 + 2H^2O$ ne renferme que 1 à 2 p. 100 d'impuretés consistant en sulfate de soude avec des traces de sesquioxyde de fer et d'alumine.

Il est hygroscopique, mais moins coûteux et plus soluble que le sel de potassium qui est inaltérable à l'air humide.

Cent parties de fer chromé donnent 90 parties de ce bichromate de soude.

*Bichromate de potassium.* — Comme nous l'avons dit, ce sel peut être préparé en mêlant les dissolutions de bichromate de soude et de chlorure de potassium. On verse lentement la solution bouillante du sel de potasse renfermant 300 grammes de chlorure de potassium par litre dans la solution également chaude du bichromate de soude concentrée jusqu'à 1 500 grammes par litre.

Le bichromate de potassium se précipite; on le refait cristalliser en laissant refroidir lentement une solution contenant par litre 570 grammes du produit.

Les eaux mères rentrent dans la fabrication, soit pour donner encore du bichromate par cristallisations successives, soit pour redissoudre de nouvelles quantités de sel impur, soit pour être précipitées à l'état d'hydrate de chrome par le sulfhydrate de sodium par exemple.

Le magma obtenu par l'action de ce sulfhydrate est mêlé à une bouillie de chaux (1 partie d'oxyde $Cr^2O^3$ pour 1,5 partie de chaux CaO) comprimée et desséchée au rouge. Cela fournit une masse qui contient environ le tiers de son poids d'anhydride chromique.

La masse est lessivée au moyen d'une solution de carbonate de soude qui donne du chromate de soude.

L'oxyde de chrome, provenant des fabriques de matières colorantes organiques où l'on fait le violet et le vert d'aniline et l'alizarine (en partant de l'anthracène), peut être retransformé en chromate par un grillage convenable dans un four rotatif, si on l'a mélangé à de la chaux.

De même *Solvay*, depuis 1895, obtient du chromate de soude par grillage du fer chromé avec du carbonate de soude. La partie insoluble de la masse lixiviée est du sesquioxyde de fer.

En 1899, la célèbre fabrique de *Höchst* (Meister, Lucius et Brünig) a commencé à régénérer l'acide chromique de l'oxyde de chrome en électrolysant sa solution sulfurique dans des vases à diaphragmes avec électrodes de plomb. Dans les cellules positives l'acide chromique se produit. Il faut 300 ampères par mètre carré. La tension est de 3,5 volts à 50°.

A la même date, *Regelsberger* électrolysait une solution très concentrée d'un chlorure alcalin dans laquelle il ajoutait de l'oxyde de chrome. Si le chlorure alcalin était à base de potassium, il produisait ainsi du bichromate de potassium (1).

En plus des applications aux matières colorantes, les chromates servent au blanchiment des huiles et à la photographie. On a remarqué, en effet, que le bichromate de potassium mêlé à de la gélatine donne à la lumière une combinaison insoluble dans l'eau.

## MANGANÈSE — (Mn=55)

**État naturel.** — On trouve dans la nature des oxydes, des hydrates, un sulfure, un carbonate, un fluo-phosphate (renfermant aussi du fer) et un silicate de manganèse.

La *pyrolusite*, dont la formule est $MnO^2$, est orthorhombique; elle se trouve souvent en faisceaux d'aiguilles formant des masses cristallines d'un noir ou d'un gris sombre, quelquefois bleuâtres. Ce minéral est bon conducteur de l'électricité ; il perd de l'oxygène lorsqu'on le chauffe en se transformant en oxyde salin. Cette dernière propriété est utilisée en verrerie parce qu'elle sert à enlever les teintes brunes du verre. C'est pour cela que la pyrolusite (de πῦρ, feu, et λύω, laver) a été appelée le « savon des verriers ».

Une variété très pure et très dure s'appelle la *polyanite*.

La *braunite* est le sesquioxyde naturel $Mn^2O^3$, quadratique, cristallisé en petits octaèdres fragiles de couleur foncée.

Ses variétés, la *marceline* et l'*hétérocline*, renferment 10 p. 100 d'oxyde de fer et autant de silice.

La *haussmannite* est l'oxyde salin $Mn^3O^4$, également quadratique et en petits cristaux octaédriques ; elle ne diffère, au point de vue des caractères chimiques, des deux précédentes qu'en ce qu'elle ne dégage pas d'oxygène par la chaleur.

L'*acerdèse* est l'hydrate du sesquioxyde $Mn^2O^3.H^2O$ orthorhombique ; elle donne de l'eau lorsqu'on la chauffe et de l'oxygène si on élève la température. On l'appelle quelquefois *manganite*.

La *psilomélane* est un hydrate de manganèse barytifère. C'est un mélange d'oxydes de manganèse et de manganite de baryum, $MnO^2Ba$.

On appelle *wad* des mélanges le plus souvent terreux, quelquefois prismatiques, d'oxydes hydratés de manganèse et d'autres oxydes.

Ainsi l'*asbolane*, qui contient quelquefois beaucoup d'oxyde de cobalt, est un wad.

C'est à tort que l'on appelle quelquefois le graphite de ce nom.

La *dialogite* est le carbonate anhydre $CO^3Mn$. Elle appartient au système rhomboédrique et se présente sous la forme de petits cristaux lenticulaires roses ou rouges qui brunissent à l'air.

La *triplite* est un fluophosphate dont la composition peut être représentée par la formule $(Fe, Mn)^3P^2O^8+(Fe, Mn)Fl^2$. Difficile à classer au point de vue

(1) R. Wagner, F. Fischer et L. Gautier, *Loc. cit.*, 900.

cristallographique, ce minéral fond facilement et se dissout dans les acides chlorhydrique et fluorhydrique. On la trouve dans les pegmatites de la Haute-Vienne.

Le silicate anhydre de manganèse $SiO^3Mn$ est la *rhodonite*, triclinique, fusible et attaquable par les acides, d'une jolie couleur rose plus ou moins rougeâtre. Dans l'Oural, on trouve une rhodonite avec des veines noires de pyrolusite utilisée pour faire des vases d'ornement.

Une variété rose a été signalée dans les Pyrénées.

Le silicate hydraté $Si^5O^{12}Mn^4H^4$ appelé *Friedélite* (parce qu'il a été dédié à Friedel) est un minéral d'un beau rouge carmin qui existe dans les Hautes-Pyrénées (1).

HISTORIQUE. — En 1774, Scheele a montré que le minéral appelé alors magnésie noire (pyrolusite) contenait un métal particulier qu'il appela le *magnésium*, que l'on nomma ensuite manganésium ou manganèse pour éviter les confusions avec celui retiré de la magnésie.

Gahn obtint le manganèse métallique par la réduction de l'oxyde par le charbon.

On l'a signalé dans les cendres végétales, et même Fourcroy et Vauquelin l'ont trouvé dans les os.

Béchamp prétend que sa présence dans le sang signalée autrefois n'est pas normale.

**Préparation du manganèse.** — La difficulté avec laquelle on réduit les composés d'oxydation du manganèse a toujours rendu pénible la métallurgie de ce corps.

L'ancien procédé de *John*, qui consistait à réduire par le charbon (produit de la calcination de l'huile) du protoxyde de manganèse obtenu par la décomposition du carbonate par la chaleur, ne donnait que des globules de métal qu'une nouvelle fusion avec du carbonate de manganèse ne semble pas avoir suffi à purifier.

*Deville* (2) a réduit dans un double creuset de chaux l'oxyde rouge de manganèse pur préparé au laboratoire par le charbon de sucre mis en quantité insuffisante. Il se formait un culot de manganèse très dur et rosâtre surmonté d'une matière cristalline de composition correspondant à la formule $CaO^4Mn^2$ ou $CaO.Mn^2O^3$.

*Brunner* (3) a réduit par une quantité pesée de sodium un poids double de fluorure de manganèse. Ces deux produits étant disposés en couches alternées, on recouvre le tout de sel marin et de spath fluor ; on chauffe graduellement au rouge blanc qu'on maintient un quart d'heure à partir du moment où un pétillement particulier est perçu. Le culot de manganèse obtenu pèse la moitié du poids calculé. On le refond avec du chlorure de sodium contenant

(1) On emploie aussi comme minerais de manganèse des minerais de fer manganésifères lorsque l'on veut produire du ferromanganèse. (*Note de l'auteur.*)

(2) SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, *Ann. de chim. et de phys.* (3), XLVI, 182.

(3) BRUNNER, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CII, 330.

10 p. 100 d'azotate de potasse. Le métal renferme un peu de silicium qui lui donne de la dureté.

Le fluorure de manganèse peut être remplacé par le mélange fondu et ensuite pulvérisé de chlorure de manganèse et de fluorure de calcium.

*Fremy* (1) a traité le chlorure de manganèse par la vapeur de sodium et a vu se produire des cristaux de manganèse.

*Giles* (2) a fait passer un courant d'hydrogène sur l'amalgame de manganèse qui se produit par double décomposition entre l'amalgame de sodium et le chlorure de manganèse. Il a obtenu du manganèse pulvérulent.

*Bunsen* (3) a électrolysé une solution de chlorure manganeux. Le métal s'est déposé sur la cathode à l'état pulvérulent. La solution doit être concentrée.

*H. Tamm* (4) dit avoir préparé du manganèse contenant 99,1 p. 100 de ce métal en chauffant à la température de fusion et dans des creusets brasqués avec un mélange de graphite et d'argile, un mélange de 1000 parties de peroxyde de manganèse, avec 91 parties de noir de fumée et 635 parties de *flux vert*, après avoir mélangé le tout et l'avoir trituré avec de l'huile ; la masse est chauffée dans un four à vent. Le *flux vert* est la scorie d'une opération précédente, et, pour la première opération, il résulte de la fusion de 60 parties de pyrolusite avec 50 parties d'un flux blanc constitué lui-même par un mélange de 63 p. 100 de verre pulvérisé, de 18,5 p. 100 de chaux vive et de 18,5 p. 100 de fluorure de calcium. Le métal obtenu est une fonte de manganèse qui doit être affinée par une fusion avec du carbonate de manganèse.

*Goldschmidt* (5), par sa méthode déjà décrite, obtient facilement le manganèse par réduction de son oxyde brun au moyen de l'aluminium. On voit que les procédés employés pour extraire le manganèse se rapprochent beaucoup de ceux du chrome. La difficulté tient dans les deux cas à la peine que l'on a à fondre le métal très réfractaire. Il ne faut donc pas être surpris si le problème a reçu pour la première fois en 1896 une solution satisfaisante par l'emploi du four électrique.

Le protoxyde de manganèse est d'abord chauffé avec un excès de charbon et il se forme un carbure de manganèse renfermant jusqu'à 15 p. 100 de carbone (6). Si la réduction était faite en présence d'un excès d'oxyde, la fonte de manganèse obtenue contenait 4 à 5 p. 100 de carbone. Cette fonte se conserve sans altération dans des vases ouverts, mais lorsqu'elle devient riche en carbone, elle s'altère très rapidement, en quelques heures, en produisant de l'hydrogène et des carbures d'hydrogène. Cette réaction est, d'après Moissan, d'autant plus rapide que le carbure est plus voisin de la composition $CMn^3$ qui est celle de la combinaison découverte autrefois par Troost et Hautefeuille.

Moissan indique (7) qu'un courant de 300 ampères et de 60 volts peut produire en cinq ou six minutes un culot de carbure de manganèse de 100 à

(1) Fremy, *C. R. Acad. des sc.*, XLIV, 632.
(2) Giles, *Philos. Magaz.* (4), XXIV, 328. Voy. aussi Roussin, *Bull. Soc. chim.*, VI, 93, 1866.
(3) Bunsen, *Ann. de chim. et de phys.* (3), XLI, 356.
(4) H. Tamm, *Bull. Soc. chim.*, XVIII, 552.
(5) Goldschmidt, *Loc. cit.*
(6) H. Moissan, *C. R. de l'Acad. des sc.*, CXXII, 421, 1896.
(7) Id., *Le four électrique*, p. 217.

120 grammes. Il faudrait dix à quinze minutes si l'on ne disposait que de 100 ampères et 50 volts.

De même que le chrome, le manganèse affiné par fusion avec un excès d'oxyde perd sa dureté et ne raye plus le verre. Il se lime facilement. Il est à remarquer que le manganèse a une tension de vapeur assez considérable à la température de l'arc électrique. Pour éviter les trop grandes pertes par volatilité, Moissan opère la réduction dans un creuset de charbon muni de son couvercle

Voltmer (1) et Fr. Krupp ont pris des brevets pour la préparation du manganèse par électrolyse de ses sels fondus.

**Propriétés du manganèse.** — Le manganèse est un métal d'un gris blanchâtre dont la densité est environ 7,2. Il forme un borure MnBo. Le carbure $CMn^3$, qui a été obtenu par Troost et Hautefeuille dans un four à vent à partir de 1500°, s'obtient dans le four électrique de Moissan lorsque l'on chauffe 200 parties d'oxyde salin de manganèse avec 50 parties de charbon de sucre pendant cinq minutes dans l'arc produit par un courant de 350 ampères et de 50 volts. Avec 900 ampères et le même voltage, l'opération est presque instantanée. L'eau le décompose en donnant un mélange de méthane et d'hydrogène et pas d'autre produit volatil que ces deux gaz.

Le siliciure $SiMn^2$, obtenu au four électrique par un mélange de pyrolusite, de silice et de charbon, est très dur et brillant.

Ces composés n'ont pas encore reçu d'applications industrielles.

**Applications du manganèse.** — Le manganèse sert dans la métallurgie du fer pour la désulfuration de la fonte et la recarburation du fer malléable.

Les alliages du manganèse avec les métaux les plus connus sont les bronzes formés de cuivre et de manganèse, qui sont très résistants et très beaux après polissage (2).

Manhès se sert du bronze au manganèse dans la métallurgie du cuivre pour réduire l'oxyde de cuivre.

Le manganèse forme des alliages avec le chrome, l'aluminium, l'étain, le mercure, l'argent et les autres métaux précieux.

L'*argentan au manganèse* renferme 80 p. 100 de cuivre, 15 p. 100 de manganèse, 5 p. 100 de zinc. Il est blanc.

Les composés du manganèse les plus utilisés dans l'industrie étant les ferromanganèses et le permanganate de potasse, il convient de donner quelques détails sur leur préparation.

*Préparation du ferromanganèse.* — On soumet à une fusion réductrice les oxydes de manganèse mêlés à des minerais de fer ou des minerais de fer manganésifères avec addition d'une grande quantité de chaux. Le laitier emporte une grande partie du manganèse du minerai (40 p. 100) et le métal produit contient le reste.

Si ce métal retient de 5 à 20 p. 100 de manganèse, on l'appelle *spiegeleisen* ou *spiegel* ou *fonte spiegel*; s'il en renferme davantage, on lui donne le nom de *ferromanganèse*. On prépare des ferromanganèses à 85 p. 100 de manganèse.

(1) Brevet allemand n° 74959.

(2) Ces bronzes sont préparés en grand par l'usine Isabellenhütte, près de Dillenburg.

Ces substances sont toujours riches en carbone (5 à 6 p. 100), et on y trouve des traces de silicium et de phosphore.

Il est bon, si l'oxyde de manganèse que l'on veut mêler au minerai de fer est du peroxyde, de le griller, afin d'éviter la production de l'oxygène dans le haut fourneau. Cet oxygène aurait bien l'avantage de rendre incandescente la couche de coke la plus élevée de la charge et par suite d'aider à la réduction de l'acide carbonique ascendant par ce coke très chaud, mais l'avantage que l'on aurait dans la production de cet oxyde de carbone ne serait pas une compensation suffisante des frais qu'occasionnerait la combustion inutile de ce combustible. Il est admis que l'oxyde de carbone qui réduit le sesquioxyde de fer en fer métallique ne transforme l'oxyde salin de manganèse qu'en protoxyde, en sorte que c'est au contact du charbon seulement que l'on a la réduction finale du protoxyde MnO en manganèse qui s'unit alors au fer et tombe avec lui dans le creuset.

*Préparation du permanganate de potassium.* — On opère par voie électrolytique, comme dans le cas dans lequel on veut transformer le chromate neutre de soude en bichromate par le procédé de Häussermann. Seulement, ici, on met non pas une solution de chromate neutre dans le compartiment positif, mais bien une solution verte de manganate de potassium, et, dans le compartiment négatif, on met de la potasse. L'oxygène qui se forme à l'anode transforme le manganate en permanganate.

Les équations sont les suivantes :

A l'anode : $MnO^4 + K^2MnO^4 = 2\ MnO^4K$.

A la cathode : $K^2 + 2\ H^2O = 2\ KOH + 2\ H$.

$K^2$ et $MnO^4$ représentent les ions provenant de la dissociation électrolytique du manganate $MnO^4K^2$. La potasse produite sert à attaquer du peroxyde de manganèse pour le transformer en une nouvelle quantité de manganate qu'on reprend par l'eau et qu'on renvoie aux cellules positives des bacs à électrolyse.

## MOLYBDÈNE — (Mo = 96)

**État naturel.** — On trouve dans la nature un sulfure de molybdène, un oxyde, un molybdate de plomb qui sont employés pour la préparation du molybdène et de ses composés, et un molybdate impur de fer appelé *molybdoferrite*, ainsi qu'un molybdate d'urane appelé *molybdurane*. Nous ne nous occuperons que des deux premiers.

Le *sulfure* de formule $MoS^2$ se présente en lames ou en tables hexagonales d'un gris de plomb à éclat métallique, flexibles et cependant assez tendres ; ce composé est infusible au chalumeau et attaquable par l'acide nitrique concentré et bouillant.

On trouve cette *molybdénite* dans les pegmatites stannifères, les granites, les syénites zirconiennes, et le plus souvent dans un quartz compact et laiteux. Ce minéral est assez répandu.

L'acide molybdique ou *molybdénocre*, de formule $MoO^3$, provient de l'altération du sulfure. Il forme de très petits cristaux jaune clair fusibles sur le charbon. La forme cristalline a été déterminée sur le produit artificiel

qui a été trouvé orthorhombique isomorphe avec la valentinite $Sb^2O^3$.

Le molybdate de plomb existe dans la nature en petits cristaux jaunes. Le molybdate de plomb produit en précipitant la solution d'un molybdate par un sel de plomb soluble est blanc.

Historique. — L'étymologie du mot *molybdène* est tirée du mot grec μολυβδαινα par lequel les anciens désignaient le graphite, parce que le sulfure naturel de molybdène ressemble au graphite à tel point que ces deux substances étaient confondues jusqu'à ce que Scheele, en 1778, vît qu'il pouvait préparer, en partant de la mylybdénite, un nouvel oxyde volatil, l'acide molybdique.

Cet acide fut réduit dix ans plus tard par Hjelm, savant suédois, qui obtint, le premier, le métal.

**Préparation du molybdène.** — Le molybdène a pu être isolé par la réduction du bioxyde de molybdène par l'hydrogène. On pourrait aussi bien réduire l'acide molybdique par l'hydrogène, mais cet acide est volumineux tandis que le bioxyde produit par la calcination du molybdate, opération que Bucholz a pratiquée pour la première fois, est dense et assez compact.

Il y avait de grandes difficultés à faire cette préparation, résultant de l'attaque de la porcelaine par le molybdène ; il fallait donc faire la réduction de l'oxyde par l'hydrogène, qui nécessite la température du rouge sombre, dans des appareils en platine ou garnis de platine.

Les bouchons de liège donnent, lorsqu'ils sont chauffés, des carbures qui provoquaient la formation de carbure de molybdène ; on devait donc éviter leur emploi.

Enfin, le molybdène produit renfermait souvent un oxyde qu'il fallait éliminer ensuite par le gaz chlorhydrique qui le transformait en chlorhydrine volatile (1).

Toutes ces complications avaient pu être évitées lorsqu'il s'agissait de déterminer le poids atomique du molybdène, ainsi que l'ont fait Dumas et Debray (2) ; elles empêchaient de rendre industrielle l'extraction du métal de ces minerais.

Lorsque l'on part de l'acide molybdique pour préparer le molybdène, on le prépare par le grillage du sulfure naturel ou par la décomposition du molybdate de plomb naturel. Il est à remarquer que l'acide molybdique attaque la porcelaine à la température à laquelle ses vapeurs se condensent. Il est donc nécessaire de le dissoudre, après l'avoir recueilli, dans de l'ammoniaque qui précipite la silice et l'alumine provenant des parois du récipient employé. C'est donc une raison, en plus de celle indiquée plus haut, pour passer par le molybdate d'ammoniaque lorsque l'on se donne pour but de réduire un oxyde de molybdène pour obtenir le métal.

Moissan (3) a d'abord préparé par le procédé de Bucholz du bioxyde de molybdène en chauffant pendant une heure, au four Perrot, 1 kilogramme de molybdate d'ammoniaque pur dans un creuset n° 12. Il a obtenu 760 à 770 grammes d'oxyde.

(1) H. Debray, *C. R. de l'Acad. des sc.*, XLVI, 1098, 1858. — P. Liechti et Bernh. Kempe, *Bull. Soc. chim.*, XXI, 66. — Berzelius, *Traité de chimie*, II, 326, édit. franç., 1846.

(2) Les déterminations de Dumas et Debray ont été confirmées par Loth. Meyer et C. Rammelsberg, *Liebig's Ann. chem.*, CLXIX, 360 et *Deutsch. chem. Gesellsch.*, p. 1776, 1877.

(3) Moissan, *C. R. de l'Acad. des sc.*, CXVI, 1225, 29 mai 1893 ; *Ibid.*, CXX, 1320, 17 juin 1895, et *Le four électrique*, p. 219-228.

Cet oxyde, mêlé au dixième de son poids de charbon de sucre pulvérisé, a fourni du premier coup un *métal exempt de carbone*, lorsque le mélange était chauffé au four électrique. L'opération a porté sur 300 grammes d'oxyde, 30 grammes de charbon; elle a duré six minutes. Le courant était de 800 ampères et de 60 volts. En une heure, on obtenait plus de 2 kilogrammes de métal.

Si l'on mettait une plus forte proportion de charbon, on produisait une fonte qui pouvait renfermer jusqu'à 9,9 p. 100 de carbone. Si l'on prolongeait l'opération de manière à fondre tout le molybdène, le métal liquide attaquerait le creuset: il importe de laisser une couche solide du mélange au contact du creuset.

Si l'on augmente les proportions du creuset, on peut avoir des lingots de 8 à 10 kilogrammes de métal, en une seule opération.

Il est alors nécessaire que la cavité du four soit de 5 à 6 litres.

Guichard [1] a chauffé, au four électrique, du sulfure de molybdène naturel avec du charbon; il a obtenu une fonte de molybdène à 6,64 p. 100 de carbone et légèrement ferrugineuse (2,10 p. 100); mais elle ne contenait pas de soufre.

Cette opération peu coûteuse permettrait sans doute de préparer industriellement la fonte de molybdène, si ses applications prenaient de l'importance.

Le molybdène préparé par Moissan renfermait 99,98 p. 100 de molybdène: on peut donc le considérer comme chimiquement pur.

**Propriétés du molybdène.** — La densité du molybdène est 9,01. Ce métal est malléable comme le fer; il se lime et se polit bien. On peut le forger à chaud. Comme le chrome et le manganèse purs, il ne raye ni le quartz ni le verre.

On peut le cémenter comme le fer et avoir un acier beaucoup plus dur que le métal.

La fonte a pour densité 8,6 à 8,9. Elle est grise pour 5 à 6 p. 100 de carbone. Cette dernière offre les caractères attribués par Debray au molybdène.

Elle est cassante et peut dissoudre du carbone qu'elle abandonne ensuite sous la forme de graphite comme le fait la fonte de fer.

Moissan a pu préparer un carbure de molybdène de formule $Mo^2C$ correspondant à 94,12 p. 100 de métal et à 5,88 p. 100 de carbone en chauffant, au four électrique, 250 grammes de bioxyde avec 50 grammes de charbon pendant huit à dix minutes, avec un courant de 800 ampères et de 50 volts. Le culot a une cassure cristalline. Si l'on force la proportion de carbone, on le retrouve à l'état de graphite.

On peut affiner une fonte de molybdène pour la rendre plus facile à limer et à polir en la chauffant dans une brasque de bioxyde. Selon Moissan, le molybdène substitué au manganèse et à l'aluminium pour enlever l'oxygène aux aciers produits au convertisseur Bessemer, aurait des avantages à cause de ce fait qu'il fournirait de l'acide molybdique volatil qui s'éliminerait de lui-même et dont les vapeurs brasseraient la masse en fusion.

(1) M. Guichard, *C. R. de l'Acad. des sc.*, CXXII, 1270, et Thèse pour le doctorat ès sciences physiques, Paris, 1900.

## TUNGSTÈNE — (Tu = 184)

**État naturel.** — On connaît trois minéraux principaux renfermant du tungstène à l'état de combinaison définie. Ce sont : l'acide tungstique naturel ou *wolframocre* ou tungstite ou encore wolframine ; la *scheelite* ou tungstate de chaux, et le *wolfram* ou tungstate de fer et de manganèse.

Le *wolframocre* est pulvérulent ou terreux, d'un jaune clair ou verdâtre, associé au wolfram dans les mines anglaises du Cumberland et de Cornouailles et dans la mine française de Saint-Léonard près de Limoges. Ce minéral est soluble dans les alcalis et insoluble dans les acides. Sa formule est $TuO^3$.

La *scheelite* a pour formule $TuO^4Ca$. On la trouve en cristaux appartenant au système du prisme quadratique, de couleur blanche ou jaune avec un éclat vitreux et gras. Difficilement fusible au chalumeau, elle est attaquée par l'acide nitrique à l'ébullition en laissant un résidu formé d'acide tungstique. La scheelite est quelquefois appelée le *scheelin calcaire*. Elle accompagne les minerais d'étain et de cuivre. On trouve du tungstène dans un niobate de chaux naturel, le *pyrochlore*, qui a été signalé dans les roches volcaniques, mais ce niobate ne peut pas être employé comme minerai de tungstène. Il renferme d'ailleurs d'autres métaux tels que l'uranium, le manganèse, l'yttrium et le fer.

Le *wolfram*, dont la composition est représentée par la formule $TuO^4(Mn,Fe)$, est en masses lamelleuses, associées au quartz, et accompagnant les minerais d'étain. Le wolfram est monoclinique et de couleur gris sombre. Sa poussière est noire. Il fond facilement. Les quantités de manganèse et de fer varient de 5 à 20 p. 100, mais celle de l'acide tungstique est comprise entre les limites extrêmes de 74 à 76 p. 100.

Les localités où le wolfram est le plus connu sont : Chanteloube, Altenberg et Zinnwald ; les combinaisons des facettes sont différentes dans chacune d'elles.

La scheelitine est un tungstate de plomb naturel que l'on trouve en Bohême, en Carinthie et au Chili.

Historique. — En 1781, Scheele analysa un minerai connu sous le nom de pierre pesante ou *tungsten* et il reconnut que l'acide qui s'y trouvait combiné à la chaux était nouveau. Bergman fut le premier à dire que cet acide contenait un métal non encore connu. Les frères d'Elhuyart (1), en traitant l'acide tunsgstique par le charbon, isolèrent le tungstène.

Ruprecht et Tondy en 1791, Vauquelin et Hecht en 1796, Klaproth, Allen, Aiken et Bucholz, enfin Berzélius, confirmèrent ces faits et les complétèrent.

En 1825, Wöhler (2) a étudié les chlorures de tungstène ; en 1835, Malaguti (3) a fait connaître plusieurs combinaisons de ce métal.

Les métatungstates ont été découverts par Margueritte (4) ; Laurent (5),

(1) D'Elhuyart, *Journ. des mines*, n° 19.
(2) Wöhler, *Ann. de chim. et de phys.* (2), XXIX, 435.
(3) Malaguti, *Ibid.* (2), LX, 271.
(4) Margueritte, *Ibid.* (3), XVIII, 475.
(5) Laurent, *Ibid.* (3), XXI.

Persoz et Riche (1) ont ajouté beaucoup de faits relatifs au tungstène et à ses combinaisons. Depuis cette époque, 1857, les mémoires sur cette question se sont multipliés et l'on doit citer les noms de Marignac, Scheibler, Debray, Roscoë, Blomstrand, von Borch, Pelletier, parmi ceux des chimistes qui ont établi dans la seconde moitié du siècle dernier les faits les plus importants se rapportant à la connaissance du tungstène, jusqu'aux travaux plus récents de Moissan (2), de Carnot et Goutal (3), d'Hallopeau (4) et de Defacqz (5).

**Préparation.** — Le tungstène a été préparé par l'action à une haute température de l'anhydride tungstique $TuO^3$ sur du charbon produit par la calcination de l'huile dont on avait imprégné l'anhydride tungstique ; on chauffe dans un creuset brasqué. Cette opération a lieu au rouge blanc.

On l'a encore obtenu par la réduction au rouge du même oxyde de tungstène au moyen de l'hydrogène (Roscoë) (6). Wöhler (7) a fait passer dans un tube fortement chauffé des vapeurs de chlorure ou d'oxychlorure de tungstène et du gaz hydrogène.

Riche (8) a réduit le chlorure de tungstène par la vapeur de sodium.

Zettnow a électrolysé du tungstate de sodium fondu, mais ce procédé ne fournit qu'une poudre noire très oxydable.

Riche (9) a vu que le sulfure de carbone attaque le tungstène en donnant le sulfure $TuS^2$.

Le tungstène produit par la réduction au moyen du charbon au rouge blanc renferme du carbone. Moissan (10) le prépare de la manière suivante: on chauffe, au four électrique, 800 grammes d'acide tungstique pur avec 80 grammes de charbon de sucre pulvérisé, pendant dix minutes, avec un courant de 900 ampères et de 50 volts. Il est ici nécessaire de faire durer dix minutes l'opération, parce que le tungstène est difficilement fusible et qu'il reste encore dans ces conditions du métal non fondu qui protège un culot de l'action carburante du creuset de charbon.

Si l'on n'a pas besoin du tungstène pur, on obtient une fonte de tungstène renfermant de 0,64 à 6,33 p. 100 de carbone en chauffant des mélanges plus riches en charbon pendant le même temps avec un courant de 350 ampères et 70 volts, si l'on se contente de 120 grammes de produit par opération.

**Propriétés du tungstène.** — Le *tungstène pur* de Moissan renferme 99,8 p. 100 de son poids de tungstène, et l'examen spectroscopique qu'en a fait Deslandres prouve aussi sa grande pureté, car c'est à peine si, en plus des raies du tungstène, le savant physicien y a pu déceler de très faibles raies de calcium.

(1) Riche, *Ann. de chim. et de phys.* (3), L, 5.
(2) Moissan, *C. R. de l'Acad. des sc.*, CVI, 1225, 29 mai 1893, et *Le four électrique*, 228-233, et *Ann. de chim. et de phys.* (7), VIII, 470.
(3) Carnot et Goutal, *C. R. de l'Acad. des sc.*, CXXV, 75.
(4) Hallopeau, Thèse de doctorat ès-sciences de Paris, n° 1006.
(5) Defacqz, *Ibid.*, n° 1053.
(6) Roscoe, *Journ. of the Chim. Soc.* (2), X, 286.
(7) Wöhler, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XCIV, 255.
(8) Riche, *Ann. de chim. et de phys.* (3), L, 9.
(9) Id., *Ibid.* (3), L, 12.
(10) Moissan, *Loc. cit.* (*C. R.*), 1893.

Comme le fer, le tungstène pur se soude à lui-même à une température plus basse que celle de sa fusion. Il se lime facilement et ne raye pas le verre.

Si le métal renferme du carbone, il devient très dur, et le carbure $Tu^2C$ obtenu par Moissan en prolongeant la réduction jusqu'à fusion complète avec excès de carbone dans le creuset de charbon est si dur qu'il raye le corindon. Ce carbure est très dense (16,06 à + 18°); la densité du tungstène pur est encore supérieure (18,7).

Le chlorate de potasse attaque facilement le tungstène et ses carbures.

Les acides n'ont presque pas d'action, sauf le mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique pour le tungstène, et l'acide nitrique seul, mais bouillant, pour le carbure. Ces acides sont alors de rapides dissolvants. Le tungstène se *cémente* avec facilité. Il est surtout remarquable par son point de fusion très élevé, nettement supérieur à ceux du chrome et du molybdène.

Le tungstène et ses alliages sont utilisés dans la fabrication de l'acier.

## URANIUM — (U = 240)

**État naturel**. — L'uranium entre dans la composition de beaucoup de minéraux, quoiqu'il soit en somme peu abondant, ces minéraux n'étant pas très répandus. Le plus important est la *pechblende*, oxyde uranoso-uranique trouvé en Saxe, à Schneeberg et à Przibram, en Bohême ; à Rezbanya, en Hongrie ; en Norvège, à Vale ; à Redruth, dans les Cornouailles, et près d'Andrinople en Turquie. On connaît aussi le phosphate urano-calcique d'Autun, en France, qu'on appelle pour cette raison *Autunite* ; le carbonate urano-calcique ou *Liebigite* et *uranothallite* ; le sulfate basique et les sulfates doubles d'uranium et de cuivre ou d'uranium et de calcium (*uranocre*, *johannite*, *uranochalcite*).

La *chalkolite* est un phosphate cuprico-uraneux ; l'*uranospinite* est l'arséniate correspondant au phosphate naturel (autunite) ; l'*uranophane* et l'*uranotile* sont des silicates complexes ; l'*uranosphérite* est un uranate de bismuth.

Certains minéraux niobifères et tantalifères, comme la *samarskite*, renferment jusqu'à 11,6 p. 100 d'oxyde d'uranium.

L'*euxénite* est un niobo-tantalate d'uranium ; mais c'est surtout de la pechblende que l'on retire l'uranium (1).

La *pechblende*, que l'on a appelée quelquefois *coracite*, a pour formule $U^3O^4$ ; elle renferme, d'après Ebelmen (2), 75,23 d'oxyde salin d'urane et de petites quantités de sulfure de plomb, de silice, de chaux, de magnésie, de soude, de protoxydes de fer et de manganèse et d'acide carbonique avec moins de 2 p. 100 d'eau. Elle est presque infusible au chalumeau et soluble dans l'acide nitrique. Brune, jaune ou verte, elle est rarement en cristaux, qui sont d'ailleurs du système cubique.

Historique. — C'est Klaproth qui a montré pour la première fois en 1789 que la pechblende renferme non pas du zinc ni du tungstène comme on l'avait pré-

(1) *Dict. de chimie pure et appliquée* de Wurtz, I, 483 ; II, 775 ; III, 546, 559 et 560.
(2) Ebelmen, *Ann. de chim. et de phys.* (3), VIII, 498.

tendu, mais un nouvel élément qu'il a nommé *urane*. En réalité, le corps découvert par Klaproth était un oxyde d'un métal qui ne fut isolé que longtemps après, en 1842, par Péligot qui l'appela *uranium* (1).

Le travail de Péligot fut confirmé par celui d'Ebelmen.

Entre les publications de Klaproth et celles de Péligot, plusieurs publications furent faites sur les composés de l'uranium par Richter, Bucholz, Lecanu, Brande, Berzélius et Arfvedson.

**Préparation de l'uranium.** — Il faut d'abord extraire des minerais un composé de l'uranium. *Arfvedson* pulvérise le minéral uranifère, l'attaque par l'eau régale et évapore à sec. Il reprend par l'eau, précipite par l'hydrogène sulfuré l'arsenic, le plomb, le cuivre et le bismuth, chasse l'excès d'acide sulfhydrique par l'ébullition, suroxyde la solution par l'acide nitrique et la précipite par l'ammoniaque.

Le précipité est abandonné dans une solution de *carbonate d'ammoniaque* et la liqueur ainsi obtenue est filtrée et soumise à l'ébullition. L'*acide uranique* se sépare. On le recueille, on le calcine et on le reprend par l'acide chlorhydrique qui ne dissout que les uranates.

La solution des uranates dans l'acide chlorhydrique donne par l'ammoniaque un précipité d'*oxyde d'urane*.

*Péligot*, après avoir étonné la pechblende, l'attaque par l'acide nitrique, évapore à sec, reprend par l'eau. La liqueur filtrée est ainsi séparée du sulfate de plomb et des arséniate et oxyde ferriques.

On évapore et on purifie par plusieurs cristallisations le nitrate d'urane qu'on lave à l'eau froide (les eaux de lavage servent à dissoudre une nouvelle quantité de nitrate brut).

Les cristaux séchés sont dissous dans l'éther qui les sépare des dernières impuretés. On les refait cristalliser dans de l'eau chaude.

Les eaux mères de l'azotate d'urane sont précipitées par l'hydrogène sulfureux puis mises à cristalliser. On obtient ainsi une nouvelle quantité de nitrate d'urane. Le nitrate calciné fournit l'oxyde.

*Ebelmen* (2) soumet d'abord le minerai pulvérisé à l'action de l'acide chlorhydrique faible qui dissout les carbonates de la gangue, puis à une calcination avec du charbon à haute température afin d'éliminer une partie du soufre et de l'arsenic.

L'acide chlorhydrique dissout alors tout le résidu calciné moins l'urane, qu'on lave à l'eau et qu'on dissout dans l'acide azotique afin d'obtenir le nitrate que l'on purifie par cristallisations.

*F. Anthon* (3) attaque par l'eau régale et précipite les impuretés par le carbonate de soude qui donne un carbonate double d'urane et de soude qui est soluble et transformable en oxyde d'urane ammoniacal par l'action du sulfate d'ammoniaque.

Enfin *Wöhler* (4) traite la pechblende par l'acide sulfurique additionné d'acide

(1) Péligot, *Ann. de chim. et de phys.* (3), V, 5, et XII, 498, 1842.
(2) Ebelmen, *Ann. de chim. et de phys.* (3), V, 190.
(3) F. Anthon, *Répert. de chim. appl.*, II, 281.
(4) Wöhler, *Traité prat. d'anal. chim*, édition franç., 192.

nitrique. Il chasse ensuite l'excès d'acide, il reprend par l'eau qui laisse la silice, le sulfate de plomb, le sulfate basique de bismuth et l'arséniate de bismuth insolubles. La liqueur est purifiée par l'hydrogène sulfuré des éléments étrangers (arsenic, antimoine, cuivre, plomb et bismuth) puis suroxydée par l'acide nitrique et précipitée par l'ammoniaque. Le résidu repris par le carbonate d'ammoniaque chaud et concentré lui cède l'urane qui donne un carbonate ammoniacal qu'on laisse cristalliser.

Tous ces procédés ont pour effet de retirer l'uranium sous la forme d'un composé pur de son minerai. Pour obtenir le métal, Péligot réduisait par le potassium ou le sodium le chlorure uraneux $UCl^2$ qui peut être préparé par l'action du gaz chlorhydrique sur le protoxyde d'uranium chauffé, ou mieux par un courant de chlore sur un mélange d'oxyde d'uranium et de charbon (dans un tube de verre peu fusible).

Le chlorure uraneux est déliquescent, il faut le manier rapidement à l'air.

Le meilleur procédé que Péligot ait donné consiste à traiter 75 grammes de chlorure uraneux avec 150 grammes de chlorure de potassium par 50 grammes de sodium en petits morceaux dans un creuset de porcelaine, la masse étant recouverte de chlorure de potassium.

Ce creuset est placé dans un creuset de graphite, et l'espace compris entre les deux creusets est garni de petits morceaux de charbon. Le tout est fortement chauffé dans un fourneau dont on active la combustion par un soufflet. Le métal ainsi produit était sous la forme de globules au milieu de la scorie.

Péligot lui a trouvé une densité de 18,4 et il a dit qu'il ne décompose pas l'eau à froid, mais qu'il se dissout dans les acides dilués avec dégagement d'hydrogène.

La préparation de Péligot a été modifiée par divers chimistes et particulièrement par Zimmermann (1). Moissan a montré que l'uranium renferme du platine quand on a employé un creuset de platine pour le préparer, et il contient 2 p. 100 de fer et un peu de sodium dans la préparation de Zimmermann. Dans toutes ces opérations le métal a fixé un peu d'azote et souvent de l'oxygène.

Moissan a préparé de l'uranium pur, soit par la réduction par le sodium, dans un vase clos de fer chauffé au rouge blanc, du chlorure double d'uranium et de sodium, soit par l'électrolyse de ce chlorure fondu (et la chaleur produite par le courant suffit à maintenir en fusion e bain), soit encore par la réduction au four électrique de l'oxyde $U^3O^8$ (provenant de la calcination de l azotate pur) par le charbon de sucre.

Avec 500 grammes d'oxyde et 30 grammes de charbon chauffés pendant sept à huit minutes avec un courant de 800 ampères et de 45 volts, Moissan a obtenu un métal titrant 99,52 p. 100 de son poids d'uranium. Il a ainsi préparé plus de 15 kilogrammes d'uranium (2).

Avec plus de charbon, il a préparé des fontes renfermant depuis 2,06 p. 100 jusqu'à 13,50 p. 100 de carbone, et il a découvert le carbure cristallisé $U^2C^3$.

Les fontes peuvent être affinées à la forge lorsqu'on les chauffe dans une brasque d'oxyde vert d'urane en plaçant le creuset qui contient le métal et

(1) Zimmermann, *Liebig's Ann. Chem.*, CCXIII, 290 et CCXVI, 1.

(2) Borchers prétend avoir réduit les oxydes d'uranium par le charbon. *Loc cit.*, 408.

l'oxyde dans un autre creuset rempli d'une brasque titanifère qui protège l'uranium du contact de l'azote de l'air.

Dans le cas dans lequel le métal était préparé au moyen du chlorure double d'uranium et de sodium (300 gr.) et du sodium (100 gr.) voici comment le chlorure double était préparé :

A une extrémité d'un tube de verre de Bohême on préparait du chlorure $UCl^4$ par l'action du chlore sur le carbure d'uranium, et le chlorure ainsi produit était amené à mesure qu'il se formait, à l'état de vapeur, à l'autre extrémité du tube de Bohême contenant des morceaux de chlorure de sodium chauffés au rouge sombre. Le chlorure d'uranium se combine au chlorure alcalin et l'on voit la masse fondre parce que le chlorure double produit est fusible à 390°.

Le chlorure double présente sur le chlorure d'uranium $UCl^4$ le grand avantage de n'être que fort peu hygrométrique et presque pas altérable à l'air.

**Propriétés de l'uranium.** — L'uranium pur préparé par Moissan est blanc, facile à polir et à limer, tendre au point de ne pas rayer le verre, capable d'être cémenté et de donner un produit susceptible de prendre la trempe. On peut le distiller au four électrique et obtenir des petites sphères, par condensation, qui ne sont pas magnétiques.

Le fluor l'attaque à la température ordinaire, le chlore à 180°, le brome à 210°, l'iode à 260°, l'oxygène à 170°, le soufre vers 500°, l'azote à 1000°. On reconnaît qu'un échantillon d'uranium contient de l'azote à ce qu'il prend la coloration jaune.

L'uranium en poudre fine décompose l'eau à la température ordinaire, mais avec lenteur. L'attaque est plus vive à 100° ; il en est de même du fer qui, d'après Troost et Hautefeuille, décompose l'eau lorsqu'elle bout. L'uranium n'a pas encore d'applications.

## VANADIUM — (V = 51,3)

**État naturel.** — Il serait trop long d'indiquer les noms de tous les minéraux qui renferment du vanadium, lequel est répandu en très petites quantités dans un grand nombre d'espèces minérales.

On l'a extrait des scories d'affinage des fontes de Taberg (1), des minerais de fer argileux des Beaux (2), des minerais oolithiques du Wiltshire (3), des vanadates de plomb naturels (4), de la pechblende (5), du rutile de Saint-Yrieix (6), du grès cuprifère du Cheshire (7).

Osmond et Witz (8) ont montré que la présence du vanadium est à peu près constante dans les minerais argileux de fer et qu'on le retrouve en totalité

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (2), XLVI, 106.
(2) *C. R. de l'Acad. des sc.*, XLIX, 301.
(3) *Bull. Soc. chim.*, II, 298, 1864.
(4) *N. Edimb. Journ. of sc.*, V, 166 et 318.
(5) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CIX, 64.
(6) *Ann. de chim. et de phys.* (3), LXI, 343.
(7) *Ann. Chem. u. Pharm. Supplementb.* VI, 77, 1868.
(8) Witz, *Bull. Soc. chim.*, XXXVIII, 49.

dans les scories et les laitiers provenant de leur traitement. C'est le minerai oolithique de Mazenay (Saône-et-Loire) qui est assez riche en vanadium pour que les scories résultant de sa métallurgie renferment jusqu'à 1,08 p. 100 de vanadium.

HISTORIQUE. — *Del Rio*, en 1801, découvrit dans un minerai de plomb de Zimapan, au Mexique, un métal nouveau qu'il appela *erythronium* (1), qu'il pensa lui-même avoir confondu avec du chrome impur, à la suite des critiques de *Collet-Descotils*.

En 1830, *Sefström* (2) découvrit un métal non encore signalé dans un fer venant d'un minerai de Taberg près Jœnkeping en Suède et l'appela *vanadium*, à cause du nom Vanadis donné autrefois à une déesse scandinave.

Wöhler fit voir la même année que ce vanadium était le même corps que celui de Del Rio et que le minerai de Zimapan était un vanadate de plomb.

Berzélius a obtenu (1831) beaucoup de composés du vanadium, et c'est *Roscoë* (3) qui a montré que le métal décrit par Berzélius était un oxyde et qui donna, pour la première fois, une préparation du vanadium métallique.

Roscoë a prouvé que la réduction de l'acide vanadique par le charbon ne donnait qu'un carbure à peine fusible dans un fourneau à vent; puis, il a obtenu le vanadium par l'action de l'hydrogène pur et sec sur le bichlorure de vanadium.

Le métal ainsi préparé contient 1,8 p. 100 d'hydrogène.

Moissan (4) a obtenu une fonte de vanadium en chauffant, au contact de l'arc électrique produit par un courant de 900 ampères et de 50 volts, pendant cinq minutes, un mélange de 182 grammes d'anhydride vanadique et de 60 grammes de charbon de sucre.

Le carbone entrait pour 10 à 15 p. 100 dans le poids du produit, taux que l'on peut abaisser à 9,2 p. 100 en prenant 100 grammes d'acide vanadique et 20 grammes de charbon, en chauffant avec un courant très intense et en faisant durer très peu l'opération, faite d'ailleurs dans un tube de charbon. On peut même arriver à 5,5 p. 100 de carbone seulement.

L'affinage de la fonte en vue d'obtenir le métal au moyen de l'acide vanadique n'a pas été possible à cause de la trop facile liquéfaction de l'acide vanadique et de la nécessité d'élever très vite la température pour dépasser le point limite où l'azoture peut encore exister.

Le carbure VaC est volatil au four électrique. On l'obtient en présence d'un excès de charbon et en chauffant dix minutes.

La fonte est plus facilement attaquée par les acides que le carbure, quoique l'acide chlorhydrique n'ait pas d'action sur elle ni à froid ni à chaud. L'azote s'y combine volontiers, et ses autres propriétés rappellent celles du vanadium de Roscoë.

Les alliages du vanadium ont été étudiés par Moissan, qui a vu que ce métal

(1) *Gilb. Ann.*, LXXI, 7.
(2) SEFSTRÖM, *Poggend. Ann.*, XXI, 43.
(3) ROSCOË, *Proceed. Roy. Soc.*, XVIII, 37 et 316, et *Bull. Soc. chim.*, VII, 448 et XIV, 208.
(4) H. MOISSAN, *C. R. de l'Acad. des sc.*, CXVI, 1225, 29 mai 1893, et CXXII, 1297, 8 juin 1896.

s'unit à la haute température du four électrique avec le fer, le cuivre et l'aluminium, mais qu'il ne se combine pas à l'argent.

Il est intéressant de dire comment Witz et Osmond ont retiré le vanadium des scories de la métallurgie du fer sous la forme de vanadate d'ammonium.

Ces savants laissent quelques jours en contact des poids égaux de scories réduites en petits morceaux et d'acide chlorhydrique à 21 ou 22° Baumé, après avoir recouvert ce mélange d'une couche d'eau destinée à retenir les vapeurs acides.

On reprend le résidu de la même manière, puis les solutions sont filtrées et étendues d'eau de manière à marquer 15° Baumé, et peuvent être employées ainsi pour l'impression en noir d'aniline ou pour la préparation des composés du vanadium.

Dans ce dernier cas, on ajoute à la solution son volume d'eau et aussi 12,5 centimètres cubes d'une solution saturée d'acétate d'ammoniaque par litre de liquide à traiter, après avoir saturé l'excès d'acide par l'addition de poudre de scorie.

Le précipité formé est dissous dans le moins possible d'acide et reprécipité par une solution d'acétate alcalin.

Enfin, on grille le précipité au rouge naissant afin de suroxyder le vanadium. Le produit grillé est repris par l'eau ammoniacale et la solution est décolorée par une longue ébullition. On la précipite par le sel ammoniac. Le précipité est formé de métavanadate d'ammonium. On peut en obtenir 250 grammes avec 14 kilogrammes de scories.

Le vanadium est plus infusible que le molybdène, mais il fond encore moins difficilement que le titane dont nous ne parlerons pas, parce qu'il n'a pas le même intérêt en métallurgie.

# ACIER ÉLECTRIQUE

## FABRICATION DU FER ET DE L'ACIER AU FOUR ÉLECTRIQUE

L'application de l'électro-chimie à la métallurgie du fer est un problème qui, depuis longtemps déjà, avait préoccupé les inventeurs. Mais ce n'est que depuis quelques années que l'on a trouvé des solutions pratiques.

Ce n'est qu'en 1900 qu'ont paru, avec les brevets d'Héroult et Stassano, les premiers procédés pouvant lutter efficacement avec les méthodes chimiques. Leur supériorité sur les essais antérieurs provient de la forme nouvelle donnée aux fours, dans lesquels les électrodes sont définitivement maintenues hors du métal en fusion. On évite ainsi d'une part l'usure rapide de ces électrodes, d'autre part la mauvaise qualité du produit obtenu par un contact prolongé avec du charbon, et l'on fabrique du fer ou de l'acier remarquablement pur. Kjelling (Société Gysinge) a fait des études intéressantes à ce sujet.

**Procédé Héroult.** — Le principe du four Héroult consiste à faire passer le courant électrique dans le métal fondu, mais en interposant entre celui-ci et les électrodes une mince couche de scorie, qui évite le contact, tout en laissant passer le courant. L'échauffement est ainsi produit sans qu'il se forme d'arc.

Le dispositif qui a donné les meilleurs résultats est le « Bessemer électrique ». Le métal est contenu dans une enveloppe de fer doublée de matériaux réfractaires (fig. 200 et 201). Les électrodes placées côte à côte verticalement, peuvent s'élever ou s'abaisser au moyen d'une crémaillère, de manière à faire varier l'intensité du courant et par suite la température obtenue (fig. 202 et 203). Celle-ci peut être suffisamment élevée à la fin de l'opération pour que l'addition de ferrosilicium, employé dans le procédé Bessemer ordinaire, ne soit plus nécessaire. On peut insuffler dans l'appareil, afin de brûler une partie ou la totalité du carbone, de l'air chaud, au moyen de tuyères placées au-dessus de la masse.

L'usine de La Praz (Savoie) fabrique ainsi journellement six tonnes d'acier, l'énergie dépensée se réduisant, d'après Héroult, à 150 kilowatts par tonne.

La Société électro-métallurgique française a été fondée le 17 octobre 1888. Ses deux usines métallurgiques sont à Froges et à La Praz.

Son capital a été d'abord de 650 000 francs. Il est à présent d'environ 8 millions (Voy. *Eng. and min. Journ.*).

C'est à Froges (Isère) que le premier établissement électro-métallurgique a

été établi en France. On y fabrique à présent le ferrochrome et le ferrosilicium.

A La Praz, on a utilisé deux chutes d'eau naturelles, l'une de 80 mètres, l'autre de 39 mètres appartenant à la rivière l'*Arc*.

L'eau est amenée à l'usine par un tunnel de 1878 mètres de longueur

Coupe verticale.

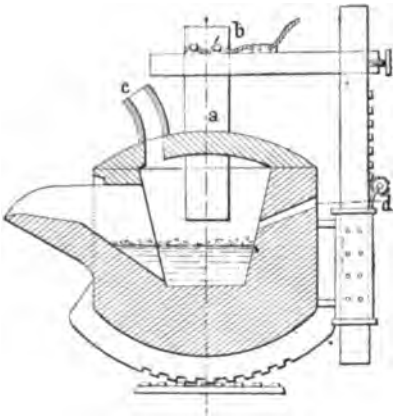



Fig. 200. — Bessemer électrique de Héroult.

Plan.

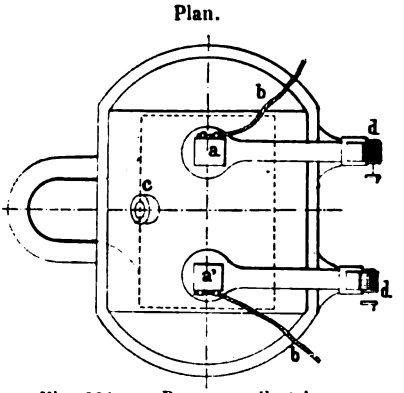



Fig. 201. — Bessemer électrique.

(D'après Tissier et François, *Revue technique*.)

pouvant débiter 14 mètres cubes par seconde. Le plus faible débit, pendant l'hiver, est de 6 mètres cubes à la seconde (fig. 204).

Les turbines sont du type Girard. La chambre à machines contient 28 machines représentant une force de 13000 chevaux (fig. 205).

Position de fusion.

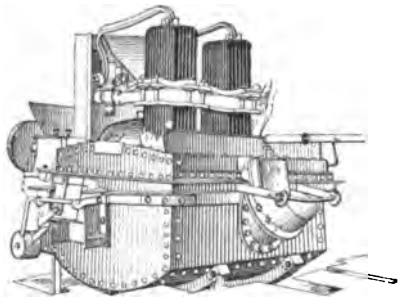


Fig. 202. — Four électrique pour acier.

Position de coulée.

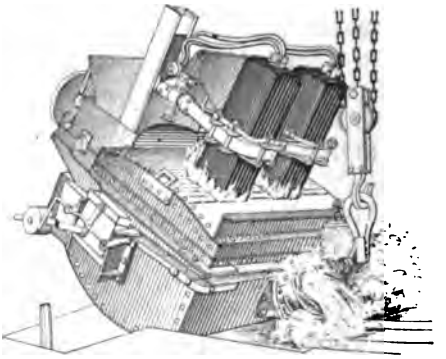


Fig. 203. — Four électrique pour acier.

Les dynamos sont construites par la Société Schneider et C^ie^.

L'énergie produite à La Praz est utilisée pour fabriquer l'aluminium, le ferrochrome et le ferrosilicium.

C'est la Société électro-métallurgique française qui a été la première à fabriquer industriellement le ferrochrome au four électrique.

C'est en 1900 que sous l'impulsion de son nouveau directeur, M. P. Séjournet,

ingénieur des mines, cette société a commencé à fabriquer l'acier et le fer au four électrique.

Dans le four qui sert à faire l'acier, chaque électrode de charbon pèse environ 300 kilogrammes.

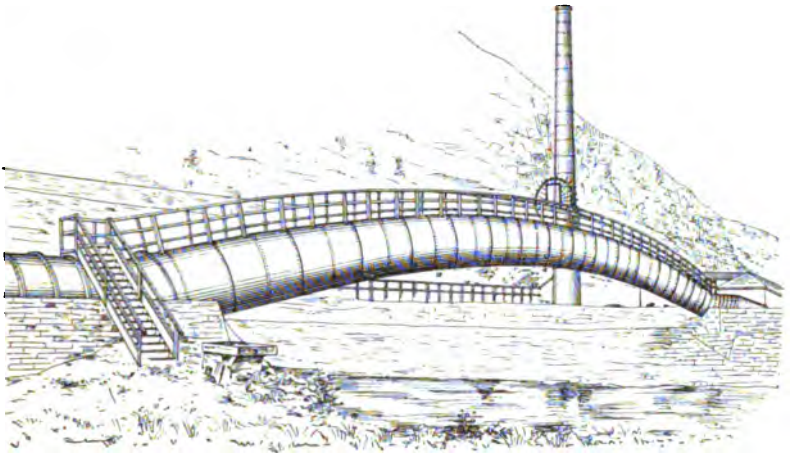


Fig. 204. — Usine de La Praz (Savoie) pour l'électro-métallurgie.
Conduite principale au-dessus de la rivière l'Arc.

On y a incorporé le manganèse, le chrome, le silicium, le tungstène, le vanadium et le molybdène.

Sa marque « *acier électrique* » a pris un rapide essor et paraît destinée à un bel avenir.

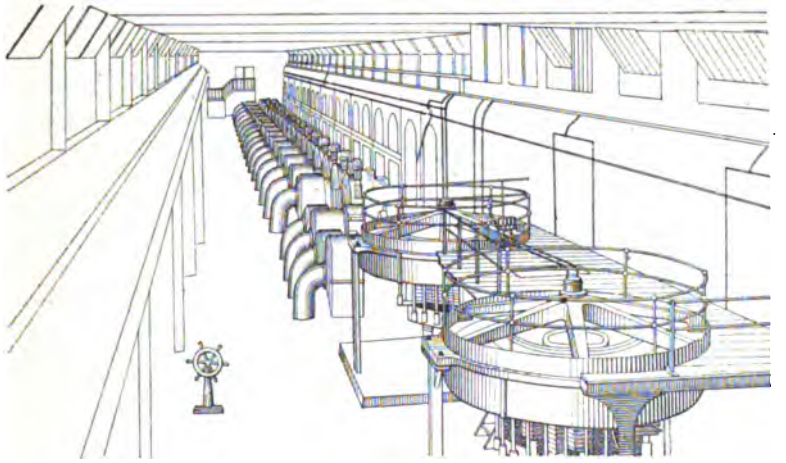


Fig. 205. — Chambre des turbines et dynamos (usine de La Praz).

La société a établi en Suède, en association avec une société suédoise, une usine électro-chimique destinée à produire de l'acier superfin.

**Procédé Stassano.** — Dans le procédé Stassano, au contraire, on utilise la chaleur dégagée par l'arc électrique, éclatant dans un espace fermé, au-dessus

de la masse fondue (fig. 206). (C'est en somme un dispositif analogue à celui du four de laboratoire de Moissan.) On a diminué l'usure des électrodes en les inclinant légèrement. Le four peut tourner autour d'un axe faisant un angle de quelques degrés avec la verticale, de manière à brasser continuellement la masse fondue. On traite par ce procédé le mélange de minerai oxydé et d'une quantité de charbon suffisante pour opérer la réduction, additionnée de fondant dans la proportion nécessaire pour obtenir une scorie de formule $SiO^3M^2$ (M étant un métal alcalino-terreux). Ce mélange était primitivement aggloméré en briquettes, mais on est parvenu à l'utiliser tel quel. On arrive à une utilisation de 61 p. 100 de l'énergie électrique. D'après le Dr Goldschmidt, le prix de

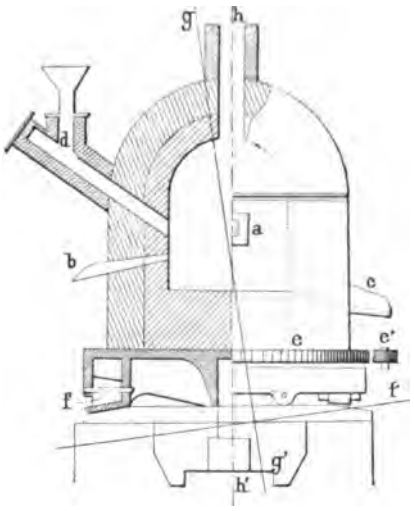



Fig. 206. — Four rotatif de Stassano.

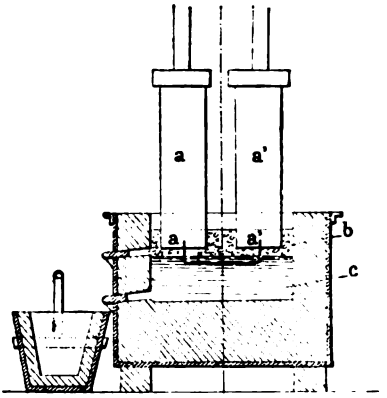



Fig. 207. — Système de Laval.

(D'après Tissier et François, *Revue technique*, 1903.)

revient de la tonne de fer pour l'usine italienne serait de 112 francs. Si l'on déduit la valeur de l'oxyde de carbone récupéré, on arrive à 94 francs, prix qui doit être encore abaissé quand on ne fait pas usage de briquettes.

**Procédé Keller.** — L'usine de Kerrousse (Morbihan) exploite le procédé Keller qui comprend deux fours. L'un sert à la fabrication de la fonte brute; c'est un petit haut fourneau muni à la partie inférieure de 4 électrodes verticales entre lesquelles se produisent les arcs. La charge de minerai, de charbon et de fondant se fait par le gueulard, la fonte se rassemble dans un creuset à la partie inférieure. Le second four sert au raffinage ; il est simplement construit suivant le principe de Laval (fig. 207). La consommation d'énergie serait encore trop considérable par tonne d'acier.

Les procédés que nous venons de passer en revue utilisent comme seule source de chaleur l'énergie électrique. Ils conviennent donc aux pays où le combustible est coûteux et la force motrice à bas prix. Quand celle-ci devient plus onéreuse, comme c'est le cas lorsque les forces hydrauliques manquent ou sont insuffisantes, on a intérêt à combiner, avec l'arc électrique, l'énergie calorifique fournie par les combustibles naturels. C'est dans cet esprit qu'a été conçu le procédé Neuburger-Minet. Le four proprement dit où arrivent les

électrodes, est entouré d'une « chambre de chauffage » où se produit la combustion d'un mélange d'air et de gaz de générateur. Le mélange gazeux a du reste été chauffé dans une autre chambre dite « chambre de récupération ». On peut ainsi obtenir des températures très différentes et facilement réglables, suivant que l'on utilise ou non l'arc électrique, et que l'on brûle une plus ou moins grande quantité de gaz. On prépare ainsi du fer, de l'acier et des alliages tels que les ferrochromes et les ferrosiliciums.

**Acier électrique au four Harmet.** — On trouve dans les comptes rendus mensuels de la Société de l'industrie minérale (n° de mars 1902, p. 85) une étude de M. Harmet sur l'électro-métallurgie du fer, lue par M. Beutter à Saint-Étienne. Je me propose d'en donner ici un résumé.

D'abord l'auteur examine sous quel état physique doivent être le réducteur et l'oxyde à réduire.

Il trouve nécessaire que le carbone soit transformé en gaz réducteur pour pénétrer la masse d'oxyde solide, ou que l'oxyde liquide entoure le carbone solide. Il ne serait pas économique de faire agir le carbone transformé en gaz réducteur sur l'oxyde liquéfié.

L'opération qui consiste à réduire les oxydes solides par les gaz réducteurs est celle qui se réalise dans les hauts fourneaux.

La réaction entre le carbone solide et les oxydes fondus ne peut être obtenue dans ces appareils parce qu'il est nécessaire que le carbone ait le contact de l'air pour y brûler et apporter le nombre de calories nécessaires à l'échauffement de la masse de telle manière que les réactions réductrices puissent se produire. Mais ce qui n'est pas possible dans le haut fourneau le devient dans un four électrique dans lequel le nombre de calories à fournir pour échauffer la masse est apporté par la force électrique quand cette énergie se transforme en chaleur par l'interposition d'une résistance.

Pour qu'un appareil soit continu, il faut que les différentes phases des opérations ne se fassent pas dans le même point du même appareil; aussi l'appareil décrit par M. Harmet comprend trois parties : l'une où se fait la fusion du minerai, la seconde où la réduction est opérée, la troisième où se pratique la mise au point du métal; cette dernière est à proprement parler le four Martin électrique (fig. 208).

*Description de la première partie.* — La cuve dans laquelle les oxydes doivent être fondus est à section horizontale circulaire, mais le cercle de section possède un rayon croissant à mesure que l'on s'éloigne de l'extrémité supérieure du four, en sorte que ce four est très évasé à sa partie inférieure dans laquelle se trouve le laboratoire de fusion. Les gaz s'échappent par l'espace annulaire laissé dans le laboratoire autour du tas d'éboulement des oxydes; puis, ils pénètrent dans le tas lui-même, car il est peu dense à cause de la forme de l'appareil et par conséquent l'échauffent avant de sortir par le gueulard. Le gueulard peut être laissé ouvert, car ces gaz complètement brûlés n'ont pas de valeur.

La partie inférieure du laboratoire est inclinée de manière que les oxydes fondus s'écoulent sans passer par les trous par lesquels pénètrent les charbons porteurs du courant électrique, trous qui se trouvent dans la partie supérieure de la sole.

Les gaz arrivent de l'appareil réducteur interposé entre le four en fusion et le Martin électrique et sont mélangés avec de l'air envoyé sous pression par une tuyère. Ces gaz chauds suffiraient le plus souvent à fondre les oxydes, mais le courant électrique qui jaillit dans le laboratoire sert à apporter les calories qui pourraient manquer, puis à régulariser la fusion sur la sole très étendue.

*Description de la seconde partie.* — Elle est formée par une cuve dans laquelle on charge le coke par le haut; on maintient ensuite cette ouverture de chargement close. La colonne de coke pèse sur la partie basse qui se

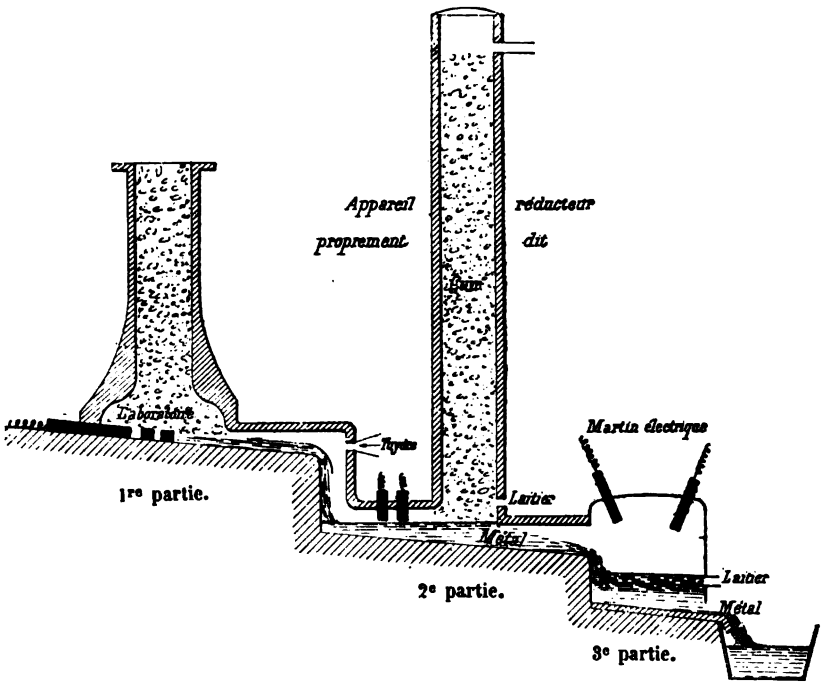



Fig. 208. — Dessin schématique du four électrique pour acier de Harmet.

déverse sur la sole du creuset latéral et inférieur, qui constitue l'appareil réducteur proprement dit.

Cette sole, qui reçoit les oxydes fondus de l'appareil précédent, est inclinée vers le Martin électrique.

Des charbons électriques pénètrent par la voûte et les parties latérales, et peuvent produire l'élévation de température nécessaire à la réduction. Des ouvertures latérales servent à l'écoulement du métal brut ou du laitier. Ces ouvertures doivent se trouver derrière la colonne de coke qui descend de manière à traverser la matière réductrice incandescente. Ces deux trous de coulée sont placés l'un au-dessous de l'autre et pas tout à fait sur la même verticale.

La nécessité de la présence des charbons électriques dans le creuset du réducteur tient à ce que la réduction des oxydes absorbe plus de chaleur que n'en produit la transformation du coke en oxyde de carbone.

*Description de la troisième partie.* — Elle reçoit le métal brut qui doit être affiné ou mis au point.

Elle se compose d'un four comprenant un laboratoire de section circulaire avec porte de chargement, un chenal d'arrivée du métal brut venant du réducteur, un trou de coulée pour le métal, un trou de coulée pour le laitier. Le chauffage électrique se fait par deux gros charbons passant à travers la voûte, ils sont verticaux ou inclinés.

Ce Martin électrique est revêtu d'une enveloppe métallique à l'extérieur et garni d'une chemise réfractaire à l'intérieur.

La partie métallique est en tôle. La voûte est formée d'une seule brique lorsque la chose est possible. Ici, on a voulu éviter l'inconvénient du Bessemer qui est de mêler le laitier avec le métal au moment de la coulée.

L'affinage diffère de l'affinage au Martin à gaz ordinaire sur plusieurs points :

1° La forme circulaire du Martin électrique permet un travail plus facile;

2° La température de l'arc est plus élevée que celle du Martin à gaz et, de plus, la chaleur est la plus grande à la surface du bain métallique au lieu que son maximum se trouve sur les parois du four dans le Martin à gaz.

3° Les réactifs oxydants tels que les gaz O, $CO^2$, $H^2O$ sont fatalement imposés au Martin à gaz et dans des proportions déterminées; il n'en est pas de même du Martin électrique qui n'a pas besoin de ces gaz comme sources de chaleur puisque la chaleur est fournie par l'arc.

Aussi, la décarburation par l'oxygène de l'air dans le Martin ordinaire donne non seulement de l'oxyde de carbone qui se dégage, mais de l'oxygène qui reste dissous dans le métal et lui donne, après rupture, l'aspect appelé « cassure de bois ». Il n'en est pas de même si on le décarbure par chauffage avec un oxyde de fer dont l'oxygène ne se combine qu'au carbone de l'acier à affiner sans se fixer aussi sur le fer de cet acier, dont les propriétés ne sont pas altérées. L'acier est donc meilleur. Le soufre est aussi plus facilement éliminé.

Les dimensions des appareils sont à peu près les suivantes :

Pour les trois parties dont l'ensemble constitue le matériel de l'électrométallurgie du fer, il faut compter environ un espace occupé de 17 mètres de long sur 6 à 7 mètres de large et sur 13 à 14 mètres de haut, depuis le faîte du toit qui abrite le Martin électrique jusqu'au fond de la fosse où repose la poche de coulée qui lui fait suite.

Le Martin électrique circulaire lui-même mesure à peu près $1^m,80$ dans le sens horizontal et dans le sens vertical. Le prix de revient d'une tonne d'acier fini serait d'environ 29 fr. 25 au four électrique de Harmet, au lieu de 42 fr. 50 au Siemens-Martin ordinaire.

La qualité serait meilleure.

Il est difficile actuellement de critiquer ces procédés dont les auteurs protègent les progrès par une discrétion absolue. Aussi, ne donnerai-je mes conclusions que sous toutes réserves et en me tenant prêt à les modifier si des observations fondées me parviennent sur ce sujet. Cependant, d'après des renseignements pris à bonne source, je crois que le seul qui, en pratique, commence à donner des résultats satisfaisants est le procédé Héroult, tout en reconnaissant aux procédés Kjelling et Stassano des qualités sérieuses, et à l'étude de Harmet un intérêt théorique réel.

# SUR QUELQUES PRODUITS CHIMIQUES NON MÉTALLIQUES PRÉPARÉS AU FOUR ÉLECTRIQUE

## Borure de carbone.

Le borure de carbone a été découvert et étudié par Moissan (1) qui le préparait au four électrique dans un creuset de charbon en chauffant ensemble 12 parties de carbone, 66 parties de bore amorphe et 150 parties de grosse limaille de cuivre bien propre. Le courant employé mesurait 250 à 300 ampères et 70 volts. La réaction a été terminée en six ou sept minutes.

Le résidu de l'opération est repris par l'acide azotique, puis par le mélange de cet acide et de chlorate de potasse.

Ce borure a pour formule $Bo^5C$, il est noir et cristallisé. Sa densité est 2,51.

Sa dureté, plus grande que celle du siliciure de carbone, le rend apte à tailler le diamant; on peut l'employer en poudre et mélangé d'huile. Il n'est pas aussi bon marché que le siliciure préparé industriellement, c'est la seule raison qui paraît l'avoir empêché de remplacer dans les applications le siliciure.

## Siliciure de carbone.

Ce composé, de formule SiC, a été obtenu amorphe, et peut-être impur, par Schützenberger (2) en chauffant du charbon de cornue et du silicium mêlés de silice à haute température.

Au four électrique, Moissan (3) a pu le produire chimiquement pur et parfaitement cristallisé. Le procédé employé par ce savant consistait à chauffer un mélange de 28 parties de silicium amorphe et 12 parties de charbon, puis à reprendre la masse cristalline par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique, et enfin par de l'acide azotique additionné de chlorate de potasse.

Moissan a préparé le siliciure de carbone par d'autres procédés : en faisant la réaction en présence du siliciure de fer de manière que le fer agisse comme dissolvant ; en remplaçant le silicium par un mélange de silice et de charbon ; en chauffant du silicium contenu au fond d'un creuset de charbon long et étroit, afin que les vapeurs de carbone et de silicium réagissent l'une sur l'autre.

(1) H. Moissan, *C. R. de l'Acad. des Sc.*, CXVII, 423.
(2) Schutzenberger, *C. R. de l'Acad. des Sc.*, CXIV, 1089, 1892.
(3) H. Moissan, *C. R. de l'Acad. des Sc.*, CXVII, 425, 1893.

Le siliciure de carbone est inattaquable par l'azotate et le nitrate de potasse. La potasse caustique est le seul réactif ayant une action chimique sur ce composé. Sa densité est 3,12, et sa dureté supérieure à celle du rubis lui permet de polir mais non de tailler le diamant.

## Préparation du carborundum.

Un peu avant ces intéressantes recherches de Moissan, dont le but paraît être d'avoir voulu préparer à l'état de pureté et sous un état physique avantageux le siliciure de carbone, un Américain, Acheson, avait fondé, en 1891, une industrie destinée à produire ce composé en grande quantité afin de le vendre pour remplacer avantageusement l'émeri. C'est son procédé que nous allons décrire.

Il consiste à *faire passer* le courant électrique dans un mélange formé de 45,5 parties de charbon de cornue, de 36,5 parties de sable et de 18 parties de sel marin (qui n'a pas d'action chimique dans ces conditions).

On obtient ainsi des masses concentriques qui, à mesure que l'on s'éloigne de l'axe de l'appareil (axe formé par la ligne qui joint les extrémités des électrodes), sont formées de :

1° Une couche de carborundum impur ;

2° Une couche du même produit assez pur pour constituer le produit commercial ;

3° Une couche de siliciure de carbone amorphe ;

4° Une couche du mélange inattaqué.

Le mélange traité donne le quart de son poids de carborundum commercial.

Les dimensions du four sont de $1^m,83$ de longueur, sur $0^m,46$ de largeur et $0^m,30$ de profondeur. Il est préférable de ne se servir qu'une fois du même four. Dans une opération, on produit ainsi 22 à 23 kilogrammes de carborundum ; le courant passe pendant sept heures et demie à huit heures ; il mesure 200 ampères et 50 volts, ce qui consomme environ 120 chevaux-heure. Le produit marchand contient 0,93 p. 100 d'oxyde de fer et d'aluminium et 0,11 p. 100 de magnésie.

Les deux tiers du carbone environ sont, conformément à la formule, transformés en oxyde de carbone. On a en effet :

$$SiO^2 + 3\,C = SiC + 2\,CO.$$

Les cristaux sont désagrégés d'abord par leur passage sous des meules en fonte se mouvant dans des bacs de fonte, puis par un séjour de sept jours dans l'acide sulfurique contenu dans des vases en pierre.

On classe les cristaux par ordre de grosseur en calculant leur volume par le temps qu'ils mettent à rester en suspension dans l'eau.

La poudre dite *six minutes*, qui est la plus fine, est vendue aux lapidaires pour polir le diamant. La poudre de quatre minutes sert à dépolir le verre. Les roues fabriquées avec du carborundum (mêlé de 30 p. 100 de son poids d'un ciment formé de silice et d'argile, puis comprimé à la presse hydraulique, séché et cuit dans des fours à étages) servent, lorsqu'elles sont petites, aux dentistes pour travailler les dents, et, lorsqu'elles sont grandes, aux usages ordi-

naires de l'éméri, polissage, aiguisage et affûtage des pièces d'acier, ou simplement pour le calibrage intérieur des goulots de lampe à incandescence (système employé par la compagnie d éclairage électrique Westinghouse).

## Sur la préparation au four électrique de l'alumine cristallisée.

On s'est souvent appliqué à préparer de l'*alumine cristallisée* industriellement, quelquefois en vue de la bijouterie, le plus souvent dans le but d'obtenir une poudre très dure pouvant remplacer l'*éméri*.

L'alumine cristallisée obtenue par les procédés industriels est plus dure que l'émeri et même que le *corindon* qui est de l'alumine cristallisée trouvée dans la nature.

Déjà en 1878 Fremy et Feil avaient réussi, dans les usines de la compagnie de Saint-Gobain, à obtenir un produit de bonne qualité et pouvant être préparé en masses assez considérables. On sait que le procédé Goldschmidt, qui consiste à traiter les oxydes des métaux par l'aluminium, donne, en plus du métal de l'oxyde, une masse cristallisée, très dure, d'alumine.

Gintl a vu faire à Prague des expériences d'un tout autre ordre ayant seulement pour but d'obtenir des matières dures pour le polissage par fusion des différentes *bauxites naturelles* qui sont des masses terreuses riches en alumine.

On fondait ces minéraux additionnés d'une certaine quantité de sel marin après les avoir mélangés avec un peu de coke, de charbon et de sciure de bois. On employait un four électrique dont les parois faites de charbon servaient d'électrodes. Un *trou de coulée* permettait de recueillir la masse fondue. Le courant avait une intensité de 100 *ampères* sous 100 *volts*.

Lorsque la matière était fluide, on procédait à la coulée. On obtenait d'abord un métal fondu, puis une masse plus épaisse qui, en se refroidissant, donnait un bloc cristallisé brun ou brun rougeâtre. En le brisant on trouvait de grands cristaux longs de plusieurs centimètres, larges de deux. Sous une faible épaisseur ils étaient presque incolores ou d'un brun très clair. Lorsque les bauxites employées étaient ferrugineuses, les cristaux étaient transparents et d'un bleu magnifique. Leur composition était voisine de celle du corindon mêlé d'un peu de silice, de très peu d'oxyde de *titane* avec des quantités impondérables de chaux, de magnésie, de soude, de manganèse et de fer.

L'examen et l'analyse de ces cristaux semblaient indiquer qu'ils n'étaient pas formés par un silicate d'alumine, mais par des cristaux d'alumine pure séparés par de minces feuillets d'un silicate d'alumine et de soude renfermant des quantités variables des éléments étrangers.

Il serait possible que la belle couleur bleue observée ne soit pas due au *cobalt* mais au titane que ce produit renferme. Il est à remarquer en effet que ces cristaux bleus n'ont pas donné de cobalt ni de chrome à l'analyse, tandis que l'on en put extraire des quantités pondérables de titane. On sait qu'il existe des oxydes bleus de titane, et la réduction par le charbon donnerait des oxydes inférieurs du titane dont la présence expliquerait la couleur bleue du produit.

Gintl pense que la couleur rouge du *rubis* pourrait très bien être due à des mélanges d'acide titanique et de fer qui ont, d'après ses propres expériences, donné à de l'alumine la belle couleur du rubis naturel.

Le métal fluide qui s'est écoulé le premier après la fusion au four électrique est un mélange de fer, d'aluminium et de siliciures métalliques unis à des quantités très petites de carbone et de manganèse.

Si le procédé que nous venons de décrire paraît bon pour préparer l'alumine cristallisée sous une forme avantageuse lorsque l'on ne recherche que sa dureté pour des applications industrielles, il ne peut servir en aucune manière à reproduire l'alumine considérée comme pierre précieuse et vendue dans la bijouterie.

**Préparation du rubis au chalumeau oxhydrique par M. A. Verneuil.** — On savait depuis longtemps que l'on vendait des rubis artificiels identiques par leur composition chimique, par leur transparence et leur belle couleur aux produits naturels, mais le procédé de fabrication était resté secret et c'est tout récemment que son savant auteur, M. A. Verneuil, a bien voulu le publier (1).

Il faut, pour que l'alumine fondue reste limpide, qu'elle ne subisse pas l'action d'une température trop élevée, et comme d'autre part elle ne fond que sous l'action d'un foyer ardent, la première difficulté consistait à régler avec beaucoup de soin le feu dans lequel devait s'opérer la fusion.

M. Verneuil s'est servi d'un chalumeau oxhydrique vertical et a pris pour support du rubis qu'il voulait faire un petit cylindre formé d'alumine et d'une faible quantité de carbonate de soude servant de liant.

Il envoya alors sur ce petit support placé dans la flamme du chalumeau, à l'aide d'un distributeur automatique, une poudre formée d'alumine et d'un peu d'oxyde de chrome. C'est ce qu'il appelle l'opération du *semage*. La poudre rencontrant le petit support s'y arrête, et comme ses particules sont très fines, elles fondent.

On règle à l'aide d'une vis dont le chalumeau est pourvu l'endroit précis où l'alumine semée est arrêtée d'abord par le support, ensuite par la perle d'alumine fondue dans l'instant précédent, et l'on arrive ainsi à donner naissance à une petite boule d'alumine fondue de forme sphérique bien limpide et colorée en rouge. Si l'on chauffait trop fort, l'alumine cristalliserait, mais ne serait pas aussi limpide, les cristaux s'enchevêtrant par le refroidissement et donnant une masse opaque. Il est donc très important de connaître l'endroit de la flamme où l'on doit maintenir le rubis en formation. Il est aussi nécessaire que le semage de la poudre d'alumine ne soit ni trop rapide ni trop lent. S'il est fait trop hâtivement, le rubis contient des bulles qui nuisent à sa beauté et à son identité avec le produit naturel. Il en est de même si la flamme mal réglée est trop riche en oxygène.

Il ne faut pas semer trop lentement, parce que le chrome est volatilisé en partie et cela donne des zones rubanées du plus fâcheux effet.

Lorsque l'on juge que la petite sphère d'alumine fondue a la grosseur suffisante qui correspond à 3 grammes au plus, c'est-à-dire, en terme de joaillier, de 12 à 15 *carats*, on éteint brusquement le chalumeau. Alors, la sphère fondue se brise spontanément en deux hémisphères en se fendant suivant un plan

(1) A. VERNEUIL, *Ann. de chim. et de phys.* (8), II, septembre 1904.

vertical passant par son centre. On recueille ces deux morceaux qui peuvent être livrés aux ouvriers habiles à travailler les pierres précieuses.

## Préparation du carbure de calcium.

L'industrie du carbure de calcium préparé au four électrique a pris un développement rapide parce que, d'une part, cette opération permet d'obtenir un produit bon marché et parce que, d'autre part, l'eau décompose facilement ce carbure en donnant de l'acétylène, gaz dont le pouvoir éclairant surpasse de beaucoup celui du gaz d'éclairage ; il est vingt-cinq fois plus considérable.

Au point de vue historique, il est convenable de rappeler que c'est *Wöhler* (1) qui, en 1862, prépara pour la première fois ce carbure métallique, mais son produit, amorphe et impur, résultant de l'action du charbon sur un *alliage de zinc et de calcium* chauffés fortement ensemble, ne donnait que peu d'acétylène par l'action de l'eau.

*Maquenne* (2) obtint de l'acétylène assez pur quoique contenant 3 à 7 p. 100 d'hydrogène, produit par la décomposition du carbure de baryum, découvert par lui, sous l'action de l'eau.

Dans un brevet américain déposé le 9 août 1892 et accordé le 21 février 1893, Wilson (3) a indiqué un procédé d'obtention d'un carbure de calcium obtenu au four électrique. Le produit était amorphe et ne paraît pas avoir présenté les conditions de pureté qui ont été réalisées par Moissan à la même époque.

Moissan (4) a préparé le carbure de calcium cristallisé et pur et a montré qu'il donnait de l'acétylène pur par l'action de l'eau.

Il chauffait la chaux vive avec du charbon et réalisait la réaction :

$$CaO + 3C = CaC^2 + CO.$$

Le produit est nettement cristallisé. Sa densité à 18° est 2,22.

Les proportions sont les suivantes : 120 grammes de chaux et 70 gramme de charbon de sucre. On chauffe pendant quinze minutes avec un courant de 350 ampères et 70 volts.

Le carbure de calcium a été vendu 100 à 125 francs la tonne donnant 300 mètres cubes d'acétylène sous l'influence de l'eau. L'acétylène reviendrait à 0 fr. 35 ou 0 fr. 40 le mètre cube, ce qui, à pouvoir éclairant égal, est un prix très inférieur à celui du gaz de houille, mais il présente quelques inconvénients sur lesquels nous reviendrons dans le chapitre consacré à l'étude des carbures d'hydrogène éclairants.

Il serait possible d'employer le carbure de calcium pour désulfurer ou déphosphorer les métaux : il deviendrait ainsi un auxiliaire précieux en métallurgie.

(1) Wöhler, *Ann. d. Chem.*, CXXV, 120.
(2) Maquenne, *Ann. de Chim. et de Phys.* (6), XXII, 257.
(3) Wilson, Brevet américain n° 492377.
(4) Moissan, *C. R. de l'Acad. des Sc.*, CXV, 12 décembre 1892, et CXVIII, 5 mars 1894.

# PHOSPHORE ÉLECTRIQUE

## PERFECTIONNEMENTS DANS LA FABRICATION DU PHOSPHORE

**Préparation du phosphore au four électrique.** — Dans le procédé Readmann et Parker on mélange intimement les phosphates naturels avec de la silice et du charbon et on soumet le tout à la température élevée du four électrique. La silice met l'acide phosphorique en liberté et celui-ci est réduit par le charbon. Le phosphore distille.

Si les matières mises en présence contiennent du fer, le phosphore donne un phosphure ou un phosphosiliciure qui ne distillent pas.

Dans les meilleures conditions on obtient 86 p. 100 du phosphore contenu dans le mélange.

Le phosphore ainsi préparé est très beau et *a priori* doit revenir moins cher que dans les procédés anciens lorsque, surtout, on dispose de chutes d'eau.

H. *Hibert* (1) à Biebrich et A. Frank à Chalottenbourg recueillaient le phosphore ainsi formé au four électrique ou le transformaient immédiatement en acide phosphorique. Les équations qu'ils ont données de leur préparation sont les suivantes :

$$Ca^3(PO^4)^2 + 14C = 3CaC^2 + 2P + 8CO;$$
$$4AlPO^4 + 19C = Al^4C^3 + 4P + 16CO.$$

D'après *Collardeau* (2), si l'on traite au four électrique 310 parties de phosphate tribasique de chaux avec 110 parties de charbon, on obtient un mélange de phosphure de calcium et de carbure de calcium. Si l'on a pris 160 parties de charbon et 260 parties de chaux vive pour la même quantité de phosphate, on a obtenu presque tout le phosphore sous la forme de phosphure de calcium. Le produit jeté dans l'eau donne de l'acétylène et du phosphure d'hydrogène.

Si c'est le phosphore que l'on veut préparer, il faut faire réagir le phosphure sur un excès de phosphate en présence de silice.

L'équation de Collardeau est :

$$5PCa^2 + 2P^2O^8Ca^3 + 16SiO^2 = 9P + 16SiO^3Ca.$$

*Jacob et Bradley* (3) indiquent comme étant les meilleures proportions

(1) Brevet allemand, H. 16466, 18 septembre 1895-7 décembre 1896.
(2) Brevet français, n° 264703, 6 mars 1897-11 juin 1897.
(3) Brevet français, n° 277789, 10 mai 1898-29 août 1898.

pour obtenir le phosphore les quantités de 310 parties de phosphate et de 200 parties de charbon, le tout étant préalablement mélangé en poudre fine. La difficulté consiste surtout à condenser les vapeurs de phosphore non seulement pour ne pas diminuer le rendement, mais pour éviter l'effet toxique des vapeurs de phosphore dans les ateliers. C. S. *Bradley* à Avon et C. B. Jacobs (1) à East-Orange ont pris un brevet pour un procédé qui a pour but de combattre ces inconvénients.

D'après le brevet de l'*Electric Reduction Company* (2) de Londres on peut, en réduisant la proportion du charbon et en ajoutant au mélange un silicate d'alumine contenant de l'alcali, obtenir une scorie contenant un phosphate assimilable pour les plantes et pouvant constituer un excellent engrais.

J. *Holtmann* (3), de Baltimore, a surtout cherché à perfectionner les appareils.

*L. Billaudot*, de Paris. est arrivé à de bons résultats avec un appareil composé d'un générateur à vapeur de phosphore, d'un condensateur relié à une série de tours de condensation, d'un aspirateur pour l'oxyde de carbone et d'un compresseur pour ce gaz.

J'ai vu fonctionner cet appareil à Ivry grâce à l'obligeance du regretté ingénieur Billaudot et j'ai pu constater qu'il produisait un fort beau phosphore et du carbure de calcium donnant facilement de l'acétylène paraissant de bonne qualité.

Je donnerai ici presque *in extenso* le brevet relatif à la fabrication du phosphore par le procédé imaginé par M. Billaudot.

Exposé. — Notre invention a pour objet une méthode de condensation et de récolte du phosphore ; le phosphore étant produit par un procédé quelconque à l'état de vapeur, mélangée ou non à des gaz. Notre invention a aussi pour objet l'installation et les appareils qui la constituent pour la mise en pratique de ladite méthode.

La plupart des procédés employés pour la fabrication du phosphore fournissent le phosphore à l'état de vapeur plus ou moins diluée dans des gaz, principalement dans l'oxyde de carbone.

Tels sont, par exemple, les procédés qui consistent à réduire l'acide phosphorique par le carbone, ou traiter le phosphate tricalcique par le carbone et la silice, ou bien à traiter le phosphate tricalcique par le carbone au four électrique avec formation de carbure de calcium.

Jusqu'ici la condensation du phosphore ainsi mélangé aux gaz s'est effectuée en faisant passer le mélange sur de l'eau, ou en le faisant barboter dans ce liquide. Ce procédé présente différents inconvénients. L'emploi de l'eau occasionne des pertes plus ou moins fortes de phosphore condensé. En effet, en présence de l'eau, le phosphore très divisé réagit partiellement, réaction qui est augmentée dans de fortes proportions lorsqu'à l'eau viennent s'ajouter divers produits entraînés pendant le travail ; ce qui diminue d'autant la quantité de phosphore à l'état libre.

L'eau est aussi un inconvénient pour la récolte du phosphore condensé, car le phosphore étant souillé de divers produits ou de matières traitées entraînées

(1) Brevet anglais, n° 10 290, 5 mai 1898.
(2) Brevet anglais, n° 13 134, 11 juin 1898.
(3) Brevet américain, n° 658 295, 12 novembre 1897 — 1er août 1899.

pendant le travail, principalement lorsque l'opération est conduite rapidement, ne peut être obtenu que par une filtration qui ne s'effectue pas sans perte (les matières étrangères retenant toujours du phosphore), ou par d'autres procédés qui sont difficiles ou qui entraînent également une perte plus ou moins grande de phosphore.

L'objet de notre invention consiste en une méthode de condensation et de récolte, ainsi que dans les appareils pour la réaliser, permettant de recueillir la majeure partie du phosphore dégagé par l'appareil producteur, en évitant les inconvénients que nous venons de signaler.

Contrairement au procédé en usage, notre méthode, à laquelle on pourrait donner le nom de « Méthode à condensation sèche », est basée sur l'absence absolue de l'eau dans les appareils condenseurs.

Elle consiste essentiellement à recevoir le mélange de phosphore en vapeur et des gaz dans des récipients présentant une surface suffisante pour le refroidissement nécessaire, et un volume tel que les particules de phosphore condensé aient le temps de se déposer sur les parois, ce dépôt étant aidé par la forme spéciale des récipients chicanés et donnant au courant gazeux des vitesses variables.

Pour récolter le phosphore condensé, le mélange sec de phosphore et de matières étrangères est ensuite distillé dans ces mêmes récipients ou dans d'autres spéciaux.

Description. — Le dessin ci-joint, donné à titre de spécimen, représente une installation de l'ensemble des appareils réalisant la méthode que nous désirions breveter.

La figure 209 est une vue d'ensemble de l'installation, partie en élévation extérieure et partie en coupe; la figure 210 est un plan de projection de la figure 209.

Cette installation comprend essentiellement :

1. Un four électrique;
2. Un appareil de condensation;
3. Une série de tours de condensation;
4. Un appareil de récolte.

1. Le four électrique F, compris dans l'installation dont nous donnons le spécimen, est d'un type connu, mais il comporte les modifications nécessaires lui donnant l'étanchéité absolue pour capter le mélange de vapeur de phosphore et de gaz, et éviter les rentrées d'air, permettant ensuite de diriger ce mélange dans les appareils condenseurs.

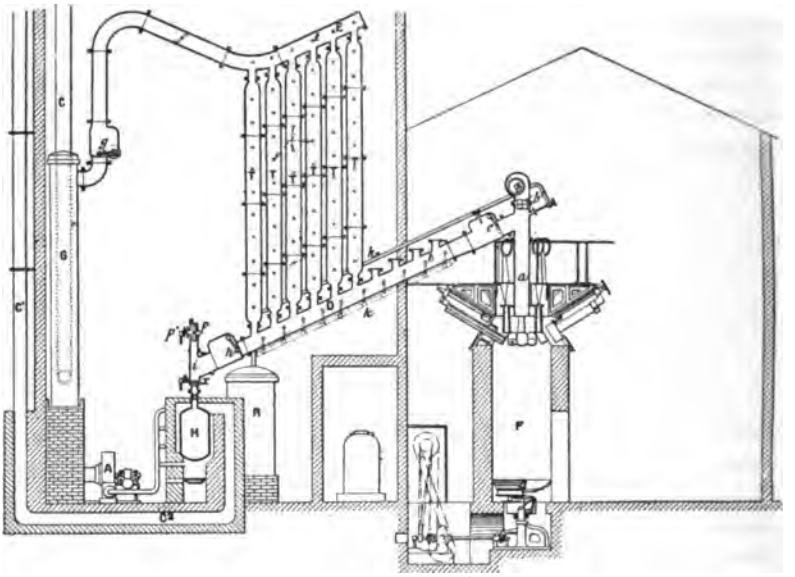
2. L'appareil condenseur se trouve relié au four F par un tuyau vertical $a$, muni à sa partie supérieure d'un dispositif $b$, composé d'une chaîne s'enroulant sur un tambour et permettant la manœuvre verticale d'une masse à ailettes $b'$ dans le tuyau $a$, ceci ayant pour but d'empêcher l'obstruction du tuyau par les matières entraînées hors du four.

A l'entrée du condenseur se trouve un obturateur à vanne $c$, qui permet d'isoler le condenseur du four.

L'appareil condenseur se compose de deux tuyaux inclinés D et E de même section, reliés entre eux par une série de tuyaux verticaux T, dont la section à leur jonction avec les tuyaux D et E est calculée de manière à donner une

surface totale égale à celle du tuyau D ou E, afin que les gaz aient la même vitesse dans chacun des tuyaux verticaux ; de plus, le dispositif supérieur étant le même que le dispositif inférieur, mais avec la sortie du tuyau E opposée à l'entrée dans le tuyau D, il en résulte que les gaz parcourent une longueur constante et arrivent ainsi régulièrement dans le tuyau *f*. De là, les gaz traversent une deuxième vanne *g* identique à la vanne *c*, qui

Vue d'ensemble de l'installation.



Vue en plan.

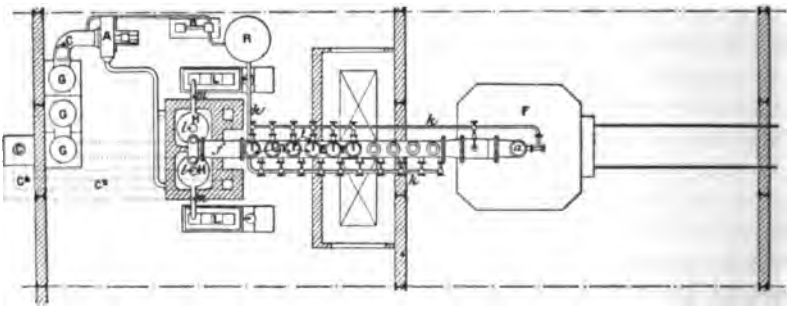


**Fig. 209 et 210. — Fabrication du phosphore au four électrique. Appareil de condensation et de récolte de L. Billaudot.**

permet ainsi d'isoler des appareils suivants la partie du condenseur décrit.

Une série de petites tubulures *t* sont réparties sur les tuyaux D, T, E, composant le condenseur ; elles sont terminées par des ajutages qui pénètrent intérieurement jusqu'à l'axe des tuyaux. Par ces tubulures *t*, on peut envoyer un jet de gaz dirigé dans le sens de la marche des gaz pour le tuyau D, et du haut vers le bas pour les autres tuyaux verticaux T et le tyuau E. Ces tubulures sont reliées extérieurement avec une tuyauterie qui, par sections, est munie de robinets d'arrêt. Chaque tubulure du tube D est munie d'un robinet ;

chaque série de tubulures de chacun des tubes T, ainsi que les tubulures qui se trouvent au-dessus de chaque tube T dans le tube E, sont commandées par un même robinet.

Chacun de ces robinets est branché sur une conduite générale K, qui est reliée au récipient R, en communication lui-même avec le compresseur B dont il est parlé ci-après.

3. A la suite de la vanne *g* se trouve une série de trois tours G munies de plateaux chicanés à l'intérieur. Ces tours sont traversées par les gaz, qui, à leur sortie, sont dirigés soit dans un aspirateur A, soit dans un compresseur B, soit dans une cheminée d'évacuation C.

A l'extrémité du tuyau D se trouve également une vanne *h*, semblable aux vannes *c* et *g* ; de sorte que ces vannes *c*, *g* et *h* permettent d'isoler complètement le faisceau condenseur des autres appareils.

4. *Appareils récolteurs.* — A la suite de la vanne *h* du condenseur décrit plus haut, se trouve une boîte de distribution en communication avec deux récipients de distillation HH. Cette boîte *i* est munie à sa partie supérieure de deux dispositifs semblables à celui (*b*) qui est à la sortie du four et de deux vannes permettant d'établir la communication avec l'un ou l'autre récipient de distillation HH par une tubulure supérieure *v*.

Les récipients HH sont enfermés dans un massif de maçonnerie comprenant un appareil de chauffage par combustion de gaz provenant du refoulement de l'aspirateur A. Ces récipients HH, à leur partie supérieure, présentent un trou d'homme *l* et une tubulure *m*, les mettant en communication avec la bâche L, destinée à récolter le phosphore distillé. Cette bâche L est composée d'une caisse doublée de plomb à fond incliné, munie d'un robinet de vidange à la partie la plus basse ; elle contient une seconde caisse renversée avec chicanes intérieures, reposant à bain hydraulique dans la première. Cette seconde caisse, à la partie opposée à la tubulure *m*, est munie d'un tuyau de dégagement de gaz ; elle comporte aussi dans un compartiment intermédiaire un tube de sûreté.

**Fonctionnement.** — 1. *Four.* — Les matières à traiter sont introduites dans le four électrique F par sa partie supérieure ; sous l'action de l'arc, la réaction s'effectue, et les vapeurs de phosphore se dégagent mélangées à de l'oxyde de carbone.

Les diverses matières solides entraînées se déposent dans le haut du four, en partie ; mais celles qui se déposent dans le tuyau de dégagement *a* et qui pourraient, à la longue, l'obstruer, sont de temps en temps détachées par la manœuvre du poids à ailettes *b'*, qui se fait au moyen d'un volant placé à l'extérieur sur l'axe prolongé du tambour *b*.

2. *Condenseur.* — Les vapeurs de phosphore et les gaz continuant leur chemin passent par la vanne *c* qui est ouverte dans le tuyau D, et de là se répartissent dans les tuyaux verticaux T, pour se réunir à nouveau dans le tuyau E, et de là aller jusqu'à la vanne *g*, ouverte également. Pendant ce trajet, la vapeur de phosphore se condense par refroidissement et les gouttelettes plus ou moins fines, mélangées aux matières solides entraînées, se déposent sur les parois du condenseur, en restant à l'état liquide, car ces parois

sont maintenues au-dessus de 50° de température. Ce mélange plus ou moins liquide, sous l'influence de la pesanteur, s'écoule vers la vanne *h*; comme parfois la consistance de ce mélange de phosphore et de matières étrangères pourrait atteindre un degré tel que son écoulement soit difficile, on y aide en faisant de temps en temps des chasses rapides d'oxyde de carbone sous pression, par les ajutages des tubulures.

3. *Tours de condensation.* — Les gaz dépouillés de la plus grande partie des vapeurs de phosphore et des matières solides, c'est-à-dire composés alors presque exclusivement d'oxyde de carbone tenant en suspension des particules de phosphore, traversent la vanne ouverte *g* pour se rendre dans les tours G, où ils se trouvent en contact sur une très grande surface, avec une dissolution de sel de cuivre, qui retient presque complètement les dernières traces de phosphore en formant du phosphure de cuivre qui est un produit industriel.

En sortant des tours G, les gaz, se composant alors presque complètement d'oxyde de carbone, sont, à volonté, dirigés vers la cheminée d'évacuation C, ou envoyés par l'intermédiaire de l'aspirateur A, sous les différents appareils de chauffage par combustion d'oxyde de carbone, employés dans notre installation, ou comprimés par l'intermédiaire du compresseur B dans un récipient R relié à la tuyauterie principale K permettant de faire les chasses dont il est parlé dans l'appareil de condensation.

4. *Récolteurs.* — Comme nous l'avons dit, le phosphore condensé mélangé avec les matières étrangères s'écoule dans le tuyau D et arrive à la vanne *h*; cette vanne étant ouverte, le phosphore la traverse et se rend dans la boîte de distribution *i*. De là, on dirige le mélange dans l'un ou l'autre des récipients de distillation H, en ouvrant la vanne correspondante *x*. Afin de faciliter le remplissage du récipient H, on fait manœuvrer de temps en temps un poids cylindro-ogival au moyen d'un dispositif *p*, placé dans la boîte *i* et analogue au dispositif *b* du tuyau *a* de la sortie du four F, précédemment décrit. La manœuvre du poids s'effectue à l'aide du volant *p'*.

Lorsque le premier récipient est jugé suffisamment rempli, on ferme la vanne *x* correspondante, et on dirige le mélange condensé dans le deuxième récipient H en opérant de la même façon. Pendant que ce second récipient se remplit, on procède à la distillation du premier. Pour cela on enflamme les brûleurs d'oxyde de carbone qui sont placés sous ce récipient; les gaz de la combustion circulent autour du récipient et permettent d'élever la température à un degré suffisant pour effectuer la distillation du phosphore. Ces gaz s'échappent finalement par les carneaux CZ de la cheminée C'.

On facilite la sortie des vapeurs de phosphore au moyen d'un léger courant d'oxyde de carbone, ou au besoin d'acide carbonique.

Le phosphore distillé est recueilli dans la bâche L, sous de l'eau dont la température est maintenue au-dessus du point de fusion du phosphore.

Le phosphore extrait de la bâche sera, si besoin est, passé à travers un filtre pour séparer le peu de phosphore rouge qui se serait formé ; il est ensuite livré à l'atelier de moulage et d'emballage.

Le mélange soumis à la distillation étant composé de phosphore, qui est seul distillable, et de matières solides qui restent après la distillation dans le réci-

pient,on extrait ces matières solides par le trou d'homme supérieur du récipient de distillation II.

On continue l'opération en distillant le produit contenu dans le second récipient H, en procédant de la même façon, et on dirige de nouveau le phosphore qui arrive du condenseur dans l'autre récipient devenu libre.

L'opération n'est donc interrompue que pendant le temps nécessaire à la vidange du four électrique, temps pendant lequel les vannes *c g h* doivent être tenues fermées.

**Observations générales.** — L'installation que nous venons de décrire, comportant un four électrique comme générateur de vapeur de phosphore, s'applique à tout autre générateur de phosphore, four électrique ou non, ou cornues donnant le phosphore à l'état de vapeur, mélangée ou non avec des gaz, quelle que soit du reste la réaction employée pour mettre en liberté le phosphore.

Le condenseur peut être formé de toutes combinaisons de tubes ou récipients quelconques donnant le même résultat de condensation et de dépôt. Il peut être formé, par exemple, de divers groupes de récipients ou d'un récipient unique simple ou composé, tubulaire, par exemple. La température du condenseur est maintenue au-dessus du point de fusion du phosphore, en utilisant la chaleur des gaz eux-mêmes qui passent dans le condenseur, et si cela n'est pas suffisant, on peut empêcher la déperdition de chaleur par rayonnement, en entourant les parois de matières isolantes, ou en se servant d'une source extérieure de chaleur; eau chaude ou gaz chauds par exemple.

Les dispositifs spéciaux pour empêcher les obstructions et faciliter l'écoulement des produits à l'intérieur du condenseur peuvent être remplacés par tous autres appareils donnant le même résultat, telles que raclettes, vis, chaînes à raclettes, etc.

Les tours de condensation seront disposées de manière à établir le contact le plus parfait possible, et cela, sur la plus grande surface possible, entre les gaz et le liquide absorbant. Les tours peuvent être remplies de matières, comme briques creuses, coke, ou de plateaux perforés ou non, ou de tout autre dispositif en chicane. Les tours peuvent être remplacées par des caisses à étages ou à chicanes horizontales ou par des barboteurs. Le produit absorbant peut être une solution de sel de cuivre, d'étain ou de fer, ou une lessive alcaline de soude ou de potasse, ou les mêmes produits solides ou d'autres solides en dissolution pouvant remplir le même but, qui est de s'emparer des dernières traces de phosphore.

L'appareil récolteur pourra être composé de un ou plusieurs récipients de forme variable. Le produit récolté pourra être distillé directement de ces récipients, la distillation pouvant être effectuée en isolant le condenseur du récipient à distiller ou sans interrompre la communication avec le condenseur, le phosphore venant du condenseur continuant à s'écouler dans le récipient pendant la distillation ; on pourrait encore transvaser le produit dans d'autres récipients en vue d'une distillation ou d'une méthode d'extraction autre, par un dissolvant par exemple. Pour la distillation, les récipients pourront être chauffés par l'oxyde de carbone provenant de l'opération ou par toute autre méthode de chauffage, foyer à charbon, gaz, ou l'électricité, etc.

Le phosphore distillé peut être reçu en sortant du récipient dans un ensemble de caisses ou bâches à bain hydraulique ou dans tout autre appareil permettant la condensation du phosphore en le maintenant à l'abri de l'air.

**Revendications.** — En résumé, nous revendiquons comme notre invention et notre propriété exclusive :

1° Le procédé dit « Méthode à condensation sèche », pour la condensation et la récolte du phosphore, le phosphore étant produit par un procédé quelconque, à l'état de vapeur mélangée ou non avec un gaz, ce procédé consistant a recevoir la vapeur de phosphore provenant du générateur, quel qu'il soit, dans un ensemble d'appareils condenseurs et de tours de condensation, le phosphore condensé étant rassemblé dans des récipients d'où il est extrait, le tout comme il est dit et décrit ci-dessus.

2° L'installation pour la condensation et la récolte du phosphore suivant le procédé caractérisé par la revendication 1°, qui comprend : un four électrique étanche pour capter le mélange de vapeurs de phosphore et de gaz et éviter les rentrées d'air ; un appareil de condensation relié au générateur des vapeurs de phosphore et formé de deux tuyaux inclinés, l'un inférieur, l'autre supérieur et tous deux reliés par une série de tuyaux verticaux, dont la somme des surfaces de section à leur jonction avec chacun des tuyaux inclinés est égale à la surface de la section de chacun des dits tuyaux inclinés, afin que les vapeurs et les gaz se répartissent uniformément et aient une vitesse semblable dans tout leur parcours ; une série de tours de condensation, dans lesquelles les gaz, composés presque exclusivement d'oxyde de carbone, se débarrassent des particules ténues de phosphore qu'ils contiennent encore en suspension, et qui sont retenues par une dissolution de sel de cuivre ou autre à la sortie des tours ; un aspirateur qui prend l'oxyde de carbone, pour le refouler sous les appareils de chauffage de l'installation, et un compresseur qui prend l'oxyde de carbone pour l'accumuler dans un récipient ; des récolteurs à récipients de distillation, alternativement mis en fonctionnement et qui reçoivent le phosphore condensé du condenseur ; des filtres pour éliminer le phosphore rouge formé ; le tout en combinaison ainsi qu'il est décrit pour obtenir la continuité de marche dans la condensation et la récupération.

3° Dans l'installation pour la condensation et la récolte du phosphore suivant la revendication 2°, des vannes obturatrices permettant d'isoler complètement le condenseur du four électrique, des tours de condensation et des récolteurs, en substance ainsi qu'il est décrit.

4° Dans l'installation pour la condensation et la récolte du phosphore suivant la revendication du 2°, un récipient emmagasinant sous pression l'oxyde de carbone et en connexion avec les parties constitutives du condenseur au moyen d'une tuyauterie à ajutages pénétrant dans lesdites parties constitutives, dans le but de permettre des injections intermittentes, qui empêchent les obstructions et facilitent l'écoulement des produits à l'intérieur du condenseur, en substance ainsi qu'il est décrit ci-dessus.

5° Dans l'installation pour la condensation et la récolte du phosphore suivant les revendications 2°, 3° et 4°, l'emploi en substitution du four électrique, de

tout générateur de phosphore approprié, en substance ainsi qu'il est décrit ci-dessus.

6° Dans l'installation pour la condensation et la récolte du phosphore, suivant les revendications 1° et 2°, l'emploi des appareils indiqués comme variantes en remplacement des appareils décrits et représentés, en substance ainsi qu'il est décrit ci-dessus.

Tel est le brevet relatif à l'invention de L. Billaudot.

L'*Electric Reduction Company* (1) de Londres a imaginé de chauffer le mélange du phosphate et du charbon par le rayonnement d'une résistance portée au blanc par le passage d'un courant. On éviterait ainsi le foisonnement considérable et l'entraînement de particules solides par les vapeurs du phosphore. On trouve dans le brevet les croquis et les explications destinés à donner une idée de l'appareil employé.

On a cherché à électrolyser le phosphure de fer fondu obtenu par la fusion du phosphate de chaux et d'un sel de fer. Le phosphure contient 17 p. 100 de phosphore qu'on entraîne par un gaz inerte (2).

*Joudrain* en 1896 a pris un brevet pour retirer le phosphore des phosphures métalliques (de baryum, de cuivre, de magnésium, d'étain) en déplaçant le phosphore par un autre élément tel que le carbone ou le silicium (3).

On a voulu aussi préparer le phosphore par l'électrolyse de l'acide phosphorique en présence du charbon. On trouve dans un brevet suédois de R.-W. *Strehlenhert* (4) de Stockholm une description relative à un procédé de ce genre. Celui de *L. Dill* (5) de Francfort est plus explicite. L'électrolyse est faite dans un vase fermé ; les électrodes sont en charbon. L'électrolyte est formée d'une solution d'acide phosphorique marquant 60°-70°. Le charbon de cornue pulvérisé maintenu en suspension dans le bain le rend plus conducteur. L'appareil est disposé de manière à pouvoir fonctionner assez longtemps de suite, parce que la charge peut être renouvelée pendant la marche de l'opération.

(1) Brevet américain, n° 638 548, 19 avril 1898-5 décembre 1899.
(2) Brevet allemand, n° 112 832, 23 mars 1898.
(3) Brevet français, n° 264 997, 15 mars 1897-15 juin 1897.
(4) Brevet suédois, n° 7 276 du 12 janvier 1896.
(5) Brevet allemand, n° 105 049, 15 juillet 1897.

# MÉTALLURGIE DU PLOMB Pb = 206,9

HISTORIQUE. — On a trouvé du plomb dans les tombeaux égyptiens et dans ceux de la Chaldée datant du XX^e^ siècle avant Jésus-Christ. Les poèmes d'Hésiode ont été transmis en Béotie sous la forme de feuilles de plomb gravées avec un style ou stylet de fer.

La propriété des minerais de plomb de se réduire bien est la cause que ce métal a été si vite connu.

Les Phéniciens en faisaient des ancres pour les navires ! Homère parle de sa densité et de sa mollesse : la lance d'Iphidamas plie « comme le plomb » sur la lame d'argent du bouclier d'Agamemnon.

A Babylone on garnissait les pierres de taille de plomb fondu qui servait à fixer les crampons de fer qui les reliaient. On fit de même au Pirée (Thucydide). Sous Salomon, on vernissait les poteries avec la galène.

On recherchait surtout le plomb argentifère pour son argent (Carthaginois, Romains). Les mines de Carthagène occupaient 40 000 esclaves et donnaient 25 000 drachmes par jour vers la fin de la République de Rome.

Cinq cent quatre-vingt-dix-neuf ans avant Jésus-Christ (temps de Cyrus) le plomb servait, dit-on, à affiner l'or. La coupellation ne fut connue qu'après et décrite par Strabon, surtout par Diodore de Sicile et par Pline.

La litharge servait en médecine ; la meilleure venait de Cilicie.

La céruse préparée par des râpures de plomb placées au-dessus de vases à vinaigre était connue autrefois ; la meilleure venait de Rhodes. Le plomb servait à la fabrication des cosmétiques des femmes de Lesbos.

Les Romains faisaient des conduites d'eau en plomb ; les frondeurs s'en servaient pour fabriquer leurs balles. Il fut employé à l'alliage des médailles sous Septime-Sévère, mais fut défendu après, et on ne battit pas monnaie avec le plomb.

Nous avons peu de renseignements sur les appareils destinés autrefois à la préparation du plomb, mais il est probable que nous avons refait à peu près les mêmes.

En France, aux XIV^e^, XV,^e^ XVI^e^ siècles, on exploita les Vosges (La Croix-aux-Mines, Giromagny, Saint-Jean-d'Aunel) et la mine de la Nièvre (à Chitry), découverte en 1493 ; puis, au XVIII^e^ siècle, on abandonna ces mines.

En 1623, Gomeldon traita la galène par la houille.

En 1823, Pattinson inventa le moyen d'enrichir les plombs pauvres en argent.

Parkes, en 1850, traita le plomb argentifère par le zinc qui forme avec

l'argent un composé qui surnage à l'état d'écume et peut être retiré du plomb (1).

**Propriétés générales du plomb.** — Le plomb est un métal gris bleuâtre à l'éclat métallique, se ternissant à l'air par formation d'un protoxyde ; — il peut cristalliser en cubes ou octaèdres ; peu tenace, flexible.

D = 11,37 pour le plomb pattinsoné, D = 11,352 pour le plomb fondu, et D = 11,358 lorsque le métal a été laminé. Il fond à 334°, bout à 1600°-1800°.

Plus résistant à la pression, s'il a dissous de l'oxyde pendant sa fusion. Devient cassant s'il a été frappé au voisinage de son point de fusion. Sa chaleur spécifique est 0,0814. Le fer, le zinc, le cuivre le rendent plus dur ; l'antimoine et l'arsenic le rendent cassant.

Le *plomb d'œuvre* est celui qui retient de l'argent.

Le *plomb marchand* n'en contient pas plus de $\frac{1}{10000}$.

Un sel de plomb à acide organique, calciné, donne un carbure qui brûle en creuset ouvert.

Dans les eaux privées de gaz, le plomb ne s'altère pas ; autrement, il donne un hydrocarbonate en présence des carbonates et un sulfate en présence de sulfates.

L'acide nitrique et l'eau régale l'attaquent bien. L'acide chlorhydrique seul n'a presque pas d'action. L'acide sulfurique concentré n'a d'action qu'à chaud seulement.

L'acide acétique le dissout à l'air et lentement ;

Les alcalis donnent des plombites solubles ;

Les sels alcalins, à acides oxygénés, l'attaquent à froid ;

L'oxyde PbO se réduit facilement et donne des silicates fusibles.

Le sulfure est fusible et se combine aux sulfures de fer, de cuivre et de zinc, pour donner des mattes fusibles ; le sulfure de plomb est décomposé par le cuivre et le fer ; il reste un peu de sulfure de plomb non décomposé, qui se combine à l'autre sulfure.

Le sulfate $SO^4Pb$ est très stable, même au rouge ; la silice se substitue à chaud à $SO^3$ pour donner le silicate.

Le sulfate de plomb est réduit par le charbon et le soufre. Il est fusible.

Le sulfure PbS grillé à l'air donne PbO si la température croît vite, et donne le sulfate $SO^4Pb$ si elle croît lentement. A très haute température, tout le plomb se réduit et le sulfure est en somme transformé en plomb et en gaz sulfureux si les poids de soufre et d'oxygène contenus dans le mélange $PbS + PbSO^4$ sont égaux. Pratiquement PbO se combine un peu avec PbS pour donner un oxysulfure stable.

**Minerais de plomb.** — *Plomb natif.* — Il existe en lamelles ou globules, ou en cubes. D = 11,44 ; Dur. = 1,5. On le trouve à Madère, à Carthagène, à Bristol, en Irlande, dans l'Altaï (avec de l'or), etc.

Le minerai important, c'est la *galène* PbS qui contient 86,55 de plomb et 13,45 de soufre. Ce minéral est gris, très brillant. D = 7,4 à 7,6 ; Dur. = 2,5 ; cassant ; cubique. Au chalumeau, la galène donne des pains de soufre et un

(1) Voir KNAB, *Loc. cit.*, p. 189-192.

bouton de plomb ; elle est mêlée souvent de pyrite et de blende dont on la sépare par traitement mécanique (densité).

Le *fer* ne nuit pas. Le *cuivre* peut être retiré après. Le *zinc*, lorsqu'il y a plus de 6 p. 100 de blende dans la galène, rend le traitement difficile.

Les galènes contiennent toutes de l'argent. On les trouve en filons, en nodules.

Les filons (plombifères) s'élèvent en ligne droite avec une puissance assez régulière, avec une structure rubanée.

La *cérusite* ou carbonate de plomb, ou plomb carbonaté, renferme 83,5 p. 100 d'oxyde. C'est une substance blanche ou jaunâtre, translucide. D = 6,4 à 6,72 ; Dur. = 3,5, fragile.

Orthorhombique en masses bacillaires ou amas amorphes.

Au chalumeau, perd du gaz carbonique et se comporte comme de l'oxyde. On la trouve aux mêmes endroits que la galène, en Amérique du Nord et en Espagne.

D'autres minerais rares sont traités avec la galène sans modifier le procédé d'extraction. Ce sont : la *bournonite*, la *boulangérite*, la *jamésonite*, qui sont des plombs sulfurés avec antimoine et cuivre dont on retire aussi le cuivre (Hartz ; Nassau ; Cornouailles ; Gard, pour la boulangérite, à Malières) ; la *phosgénite*, ou plomb chloro-carbonaté (Sardaigne, Derbyshire) ; la *pyromorphite*, plomb phosphaté, vert (Bohême, Nassau, Cumberland) ; la *mimétésite*, plomb arséniaté à Johann-Georgenstadt ; l'*anglésite*, plomb sulfaté en Sardaigne et en Écosse ; la *wulfénite*, *mélisone*, plomb molybdaté (Carinthie), est jaune ; la *crocoïse* et la *mélancréite*, plomb chromaté, en prismes rouges à Beresowsk (Sibérie) et au Brésil ; la *clausthalie*, plomb sélénié au Hartz ; et le *plomb gomme* (Huelgoat), plomb hydro-alumineux, etc. ; enfin les plombs chlorurés, oxyiodurés.

**Gisements de plomb.** — La France possède beaucoup de galène encore peu exploitée. Il y a des filons à Poullaoulen, à Huelgoat, à Pontpéan (Bretagne) ; à Sainte-Marie-aux-Mines, à Saint-Jean-d'Auxel (Vosges) ; à Pontgibaud et aux environs.

Dans l'Aveyron, se trouvent des gisements exploités autrefois. Dans la Lozère, à Villefort et Vialas, on extrait le plomb.

Dans les Pyrénées, à Seintein, la galène et la blende sont mêlées avec peu d'argent. Dans les Alpes, à Largentière, la galène est riche en argent.

En Angleterre, à la base du terrain houiller (pays de Galles, Cumberland, Devonshine, Derbyshire), la galène est abondante.

Près d'Aix-la-Chapelle, à Diepelinchen, on trouve la cérusite. Dans le Hartz, les sulfures de plomb et de zinc avec de l'argent sont entourés d'une gangue spathique avec du quartz et du sulfate de baryte.

A Przibram, des mines furent ouvertes en 755 ; là se trouve le puits Adalbert de 1 000 mètres et plus de profondeur.

Dans les provinces rhénanes, la galène est mélangée de blende.

En Sardaigne, à Monte-Poni, à Monte-Vecchio, à Ingurtosu, à Gennamari, d'importants gisements de plomb sont connus depuis longtemps.

En Espagne, dans la Sieria di Cadon, la galène est alliée au carbonate de plomb, celui-ci surtout à Santander.

On exploite le plomb en Russie, à Nertchinsk.

Dans le haut Mississipi, une zone de 100 kilomètres (Missouri, Illinois, Arkansas) est formée de gisements de plomb.

**Classification et préparation mécanique des minerais.** — On considère :

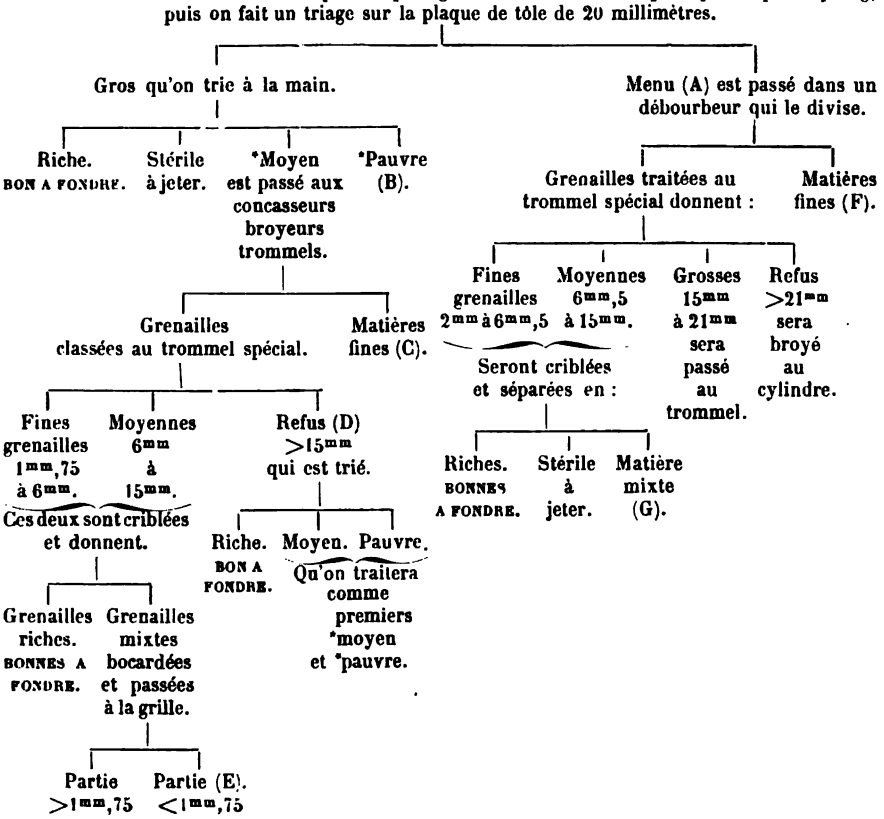
| | | |
|---|---|---|
| Les minerais riches..... | 65 à 85 | p. 100 de plomb. |
| — moyens... ..... | 45 à 65 | — |
| — pauvres..... | 25 à 45 | — |

Les *minerais purs* ne contiennent pas plus de 2 à 3 p. 100 de silice, ni plus de 3 à 4 p. 100 de sulfures étrangers ; les *minerais à gangue métallique*, à sulfure de fer, de zinc, de cuivre, pas plus de 4 à 5 p. 100 de silice ; les *minerais quartzeux* contiennent plus de 5 p. 100 de silice ; les *minerais impurs* sont ceux qui possèdent beaucoup d'arsenic et d'antimoine.

On paye le plomb, dont on détermine la quantité dans le minerai, d'après l'analyse.

*Schéma de la préparation mécanique à Vialas.*

Le minerai est cassé de manière que les plus gros morceaux soient plus petits qu'un poing, puis on fait un triage sur la plaque de tôle de 20 millimètres.




B, C, E, F, G, vont aux classeurs Dor qui traitent 4 à 10 tonnes en dix heures, par lesquels les parties les plus légères sont entraînées par un courant d'eau.

Les sables sont criblés et séparés en :

RICHES, BONS A FONDRE. — Stériles, à rejeter. — Mixtes, qu'on peut trier de nouveau.

Le bassin de dépôt a 200 mètres carrés de surface et 0m,80 de profondeur.

On défalque 6 à 9 p. 100 de la quantité réelle du plomb contenue dans le minerai acheté, d'autant plus qu'il est plus pauvre ; puis, on paye le plomb au prix du cours en retranchant encore 65 à 75 francs par tonne de minerai pour frais de fusion. Si donc on achète $n$ tonnes de minerai contenant un poids $p$ de plomb, on paye un prix P tel que : P = le prix de $\left(p - \frac{9\,p}{100}\right)$ de plomb — $n$ 75 francs, par exemple.

S'il contient de l'argent, on ne paye cet argent que si le minerai contient plus de 10 grammes d'argent par 100 kilogrammes de plomb à raison de 21 centimes le gramme, et on déduit de ce prix 60 francs par tonne de plomb.

Les frais de fusion sont à peu près proportionnels au poids traité ; de plus, le plomb passe un peu dans la gangue, donc il faut enrichir. On enrichit la galène jusqu'à 60 p. 100 de plomb si elle ne renferme pas d'argent, autrement on s'arrête avant 40 p. 100 parce que l'argent serait entraîné, surtout au broyage, avec les parties les plus friables.

On n'utilise guère les minerais à moins de 25 p. 100 de plomb, à moins qu'ils ne soient très argentifères.

A Vialas, le minerai est versé sur une aire et cassé en morceaux de la grosseur d'un poing au moins, puis le tout est jeté sur une tôle à trous ronds de 20 millimètres qui donne : le *gros* et le menu (A). Le gros est trié à la main et fournit un *riche* bon à fondre, un *stérile* rejeté et deux autres catégories :

1° LE MINERAI MOYEN ;

2° LE PAUVRE (B).

Le *moyen* est concassé dans un appareil (à mâchoires, puis dans des cylindres broyeurs, enfin est passé aux trommels) et donne :

1 *Les grenailles ;*

2° *Des matières fines* (C).

Les grenailles sont classées par un trommel spécial qui donne trois produits :

| | |
|---|---|
| 1° Fines grenailles..... | De 0m,00175 à 0m,00600 |
| 2° Moyennes grenailles..... | De 0m,006 à 0m,015 |
| 3° Le refus..... | > 0m,015 (D). |

Les deux premières subissent un criblage qui donne : des *grenailles riches* bonnes à fondre (après pulvérisation) et des *grenailles mixtes* broyées au bocard et passées à la grille dont la maille a 0m,00175 (E).

Le refus (D) est trié et donne :

Un minerai bon à fondre riche, un minerai moyen et un pauvre. Ces deux derniers sont soumis de nouveau au traitement des moyens et pauvres.

Reprenons maintenant le menu (A).

Ce menu passe dans un débourbeur et est divisé en :

1° *Grenailles :*

2° *Matières fines* (F).

Ces grenailles sont classées par un trommel spécial en quatre sortes :

| | |
|---|---|
| Fines grenailles..... | 0m,002 à 0m,0065 |
| Moyennes grenailles..... | 0m,0065 à 0m,015 |
| Grosses grenailles..... | 0m,015 à 0m,021 |
| Refus..... | >0m,021 |

Le refus est entraîné par un courant d'eau jusqu'aux cylindres broyeurs et les grosses grenailles vont se classer dans le trommel.

Les fines et moyennes sont criblées et séparées en trois produits :

*Riches*, bonnes à fondre ; *stériles*, à rejeter, et *matière mixte* G.

Les catégories désignées par les lettres B, C, E, F, G vont au classeur *Dor*, classeur par entraînement des parties plus légères au moyen de courants d'eau. Il traite 4 à 10 tonnes en dix heures.

Les sables lavés sont criblés et séparés en *riches*, stériles et mixtes. Les eaux boueuses s'étalent dans un bassin de 200 mètres carrés et de $0^m,80$ de profondeur.

A Vialas on trouve qu'on a une perte de 35 p. 100 de plomb et de 15 à 16 p. 100 de l'argent contenu dans le minerai.

Ces opérations nombreuses sont résumées dans le tableau ci-joint (p. 467).

## MÉTALLURGIE DU PLOMB

La métallurgie du plomb comprend quatre modes différents :

1° Réduction au bas foyer ;

2° Méthode par grillage et réaction ;

3° Méthode par grillage et réduction ;

4° Méthode par précipitation.

De plus, nous aurons à considérer des procédés d'affinage.

### I. — Réduction au bas foyer.

Si on oxyde la galène placée sur du charbon, on forme de la litharge et du gaz sulfureux ; la litharge est réduite par le charbon, à la condition qu'on évite de fondre la galène.

Donc la température doit être peu élevée ; on prendra du bois vert, de la tourbe, de la houille maigre.

Le charbon de bois seul donnerait une température trop grande et le soufre ne serait pas tout à fait oxydé.

**Appareils employés.** — En Angleterre, on prend le foyer écossais, bassin rectangulaire entouré de murs en briques et placé sous une hotte, sur un plan incliné traversé par une rigole par laquelle le plomb coule et se rend dans un chaudron en fonte où l'on recueille le métal fondu.

On ne marche que douze ou quinze heures consécutives pour éviter l'élévation de la température.

En Amérique, les *parois* du bassin sont en fonte et à double enveloppe afin que l'air y circule avant d'arriver à la tuyère. Cela a l'inconvénient de souffler de l'air chaud qui volatilise plus de plomb. Il serait mieux de refroidir par de l'eau et de souffler de l'air froid. Le chaudron qui reçoit le plomb est chauffé par un foyer spécial qui maintient le métal fondu.

**Conduite de l'opération.** — Sur la plaque de fonte du fond on verse du plomb fondu (pour protéger cette fonte du soufre de la galène), puis on met le combustible, puis le minerai en petits morceaux (pas en poussière).

On fait alors arriver le vent sur la tuyère en brisant son courant par une brique qui divise l'air en même temps qu'on allume. On ajoute du minerai par 10 à 12 kilogrammes de manière à en mettre 100 à 150 kilogrammes à l'heure. On coule de temps en temps le plomb fondu. On amène les scories sur le plan incliné. On écarte les stériles, on remet dans le feu les parties riches encore en minerai.

**Résultats de la méthode.** — Il faut deux ouvriers par poste de douze heures:

150 à 160 kilogrammes de charbon et de bois vert mélangés à 70 kilogrammes de houille mêlée de tourbe.

Déchet de 9 p. 100 pour une galène à 74 p. 100 de plomb.

Déchet de 12 p. 100 pour une galène à 70 p. 100.

Frais spéciaux, 10 à 25 francs par tonne.

5 tonnes par jour de minerai sont traitées au four américain.

3 à 4 tonnes par jour de minerai au foyer écossais.

En Angleterre on agglomère les minerais au four à réverbère pour pouvoir ainsi traiter les menus; cela coûte en plus 250 kilogrammes de houille et une journée de main-d'œuvre (ce n'est alors plus un procédé économique). C'est un procédé malsain à cause des vapeurs de plomb. La méthode est venue d'Amérique en Europe, en Autriche, il y a quarante ans et elle a été depuis abandonnée.

## II. — Méthode par grillage et réaction.

Le procédé est fondé sur un grillage qui transforme la galène en sulfate, puis sur la réaction de la galène sur le sulfate qui donne le métal.

La première action est exprimée par la formule :

$$PbS + 4\,O = PbSO^4.$$

La finale par :

$$PbSO^4 + PbS = 2\,Pb + 2\,SO^2.$$

Les intermédiaires sont :

$$3\,(PbSO^4) + PbS = 4\,PbO + 4\,SO^2$$
$$\text{et } 2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO^2;$$

celle qui peut se produire au début, si l'on chauffe peu, est :

$$2\,PbS + 2\,PbSO^4 = Pb^2S + 2\,PbO + 3\,SO^2.$$

Si l'on élève la température lentement on a un plomb très pur, mais on dépense plus de charbon.

Il y a un peu de plomb perdu par volatilité, et puis les résidus s'agglomèrent et donnent un peu d'oxysulfure et de silicate qui attaquent des fours.

On reprend ces crasses ou mattes plombifères par le charbon et on en extrait la moitié du plomb qu'elles retiennent ; c'est le ressuage.

La silice ou l'argile nuisent. Il ne faut pas plus de 4 à 5 p. 100 de silice dans le minerai (on aurait trop de crasses).

La chaux favorise l'action en donnant des produits moins fusibles.

Le zinc nuit, à moins que le sulfure de zinc soit en proportion inférieure à 3 ou 4 p. 100.

Il faut que la proportion des sulfures étrangers soit inférieure à 10 p. 100 du poids du minerai.

Il faut donc des galènes assez pures, au moins à 70 p. 100 de plomb et quelquefois à 60 p. 100, si la gangue est formée de calcaire ou de fluorine ou de barytine.

Le plomb du ressuage est moins pur que celui obtenu directement.

Le rôtissage (première partie de l'opération) se fait au four à réverbère; le ressuage plutôt au four à cuve.

Il y a quatre manières de conduire l'opération; ce sont les procédés : *carinthien*, *breton*, *anglais* et de *Bleiberg* (Belgique).

**Procédé Carinthien.** — Moins rapide que le four belge ou anglais. Le four à réverbère est incliné vers le grand autel. La charge est mise sur une épaisseur de 3 à 4 centimètres; beaucoup de main-d'œuvre. On ne met que des charges faibles à la fois (210 kilog.); quatre à cinq heures de grillage et brassage. La sole a $3^m,25$ de long sur $1^m,50$ de large (fig. 211).

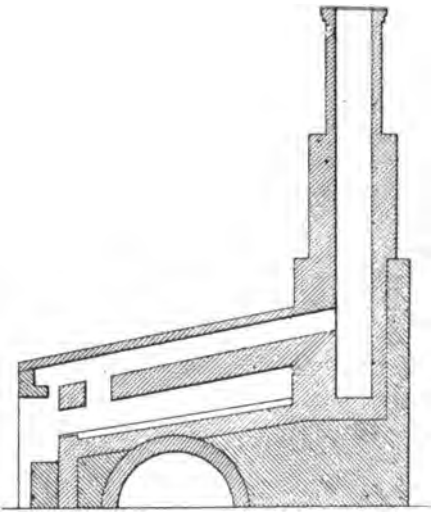


Fig. 211. — Coupe du four à réverbère carinthien. Modèle de Kerl (d'après Knab).

On fait le ressuage dans le même four en mêlant les crasses de deux charges avec du charbon.

L'effet du ressuage est exprimé par :

$$PbO + C = Pb + CO.$$

Pour un minerai à 70 p. 100 de plomb, on dépense 1100 kilogrammes à 1 500 kilogrammes de combustible par tonne, et on a une perte de 6,5 à 8 p. 100 de plomb.

Ce procédé est très lent, l'air du grillage ne venant qu'au travers de la grille et étant alors peu oxydant. L'opération marche mieux au bois.

La méthode a été utilisée à Davos, à Engis (Belgique), et à Poullaouen, puis abandonnée.

**Procédé Breton.** — Analogue au précédent; il est lent aussi, mais on opère sur 1 300 kilogrammes avec deux soles, l'une pour la fusion, la supérieure pour le grillage.

Sur cette seconde, on étale le minerai sous 8 à 10 centimètres. Il séjourne là sept heures à une température inférieure à 600°. On retourne trois fois la charge. Puis, elle tombe sur la sole inférieure que l'on refroidit d'abord en injectant de l'eau. Puis le plomb coule dans un bassin placé dans la sole à l'endroit le plus froid et devant une porte de travail. On le fait écouler à l'extérieur. Les mattes fondues et la scorie sont additionnées de chaux et chauffées

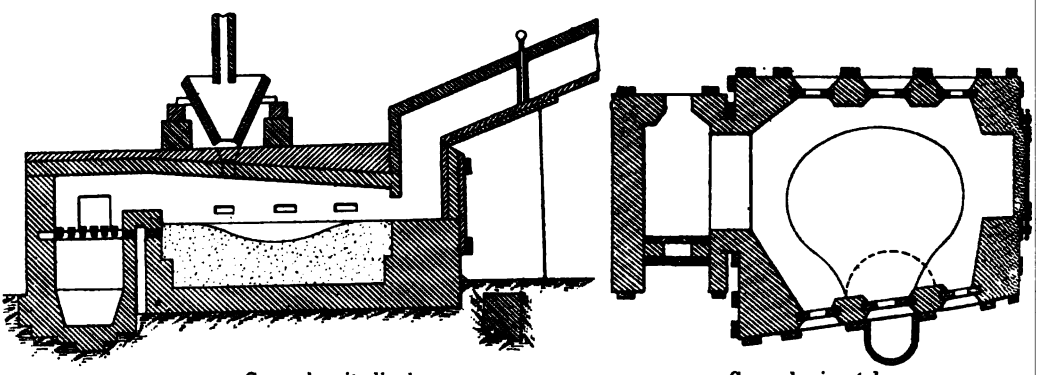
plus fort. Elles donnent du nouveau plomb. On jette du poussier de charbon pour réduire les oxysulfures et sulfates.

L'opération dure en tout seize heures. On passe 3600 à 4200 kilogrammes de minerai par vingt-quatre heures.

La consommation de combustible est de 400 à 600 kilogrammes; on perd de 15 à 20 p. 100 de plomb pour des minerais contenant de 67 à 76 p. 100 de plomb.

Le minerai est moins bien grillé que par le procédé carinthien et on a plus de perte, mais moins de main-d'œuvre et de *combustible*.

**Procédé Anglais.** — On se sert d'un four à réverbère avec trois portes de travail pouvant donner beaucoup d'air nécessaire à cause du chauffage à la houille donnant des gaz réducteurs. On ajoute de la chaux à la fin.



Coupe longitudinale. Coupe horizontale.

Fig. 212 et 213. — Four anglais pour le traitement par le procédé de rôtissage (d'après Knab).

La sole a $3^m$,40 sur $2^m$,80. On verse le minerai sur la sole d'abord au rouge sous une épaisseur de 12 à 15 centimètres (fig. 212 et 213).

On traite 1 000 kilogrammes en sept heures. Quelquefois, on fait 1 200 kilogrammes en neuf heures en opérant sous une épaisseur de 10 centimètres; c'est mieux. On emploie 600 à 700 kilogrammes de charbon par tonne de minerai, en comptant le coke utilisé dans le four à cuve pour traiter les crasses.

En Espagne, on fait de même, mais plus vite, avec des charges plus petites et au chauffage au bois. On a un bon rendement et du plomb pur.

En Silésie, on se sert de fours plus grands. Les charges sont de 2 300 kilogrammes. On va alors plus lentement. Ici, le minerai contient 30 à 35 p. 100 de carbonate et de sulfate de plomb que l'on n'a pas naturellement à griller.

Le meilleur fonctionnement du procédé de grillage et réaction est obtenu à Tarnowitz (Haute-Silésie) à l'usine impériale.

Le four de Tarnowitz a 6 portes avec un bassin intérieur. La longueur de la sole est de $3^m$,60 et sa largeur va en décroissant depuis la grille où elle est de $3^m$,60 jusqu'à 3 mètres près de la cheminée. La grille a $2^m$,50 sur $0^m$,60; sa surface égale le septième environ de la sole.

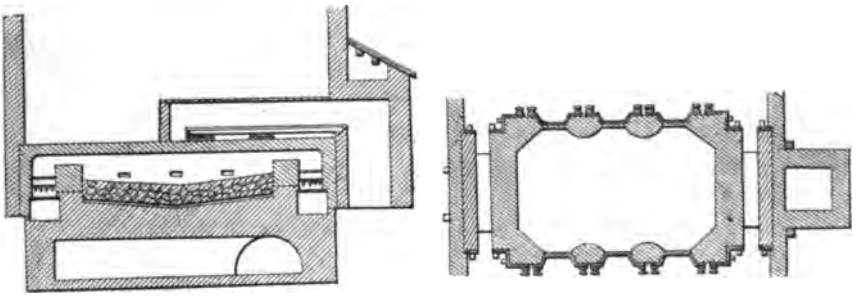
On charge 2 300 kilogrammes sur 8 à 10 centimètres d'épaisseur.

Les hommes sont répartis en deux postes de douze heures. Le grillage dure quatre à cinq heures et la réaction sept heures, au rouge sombre.

On fait le brassage avec des spadelles en fer pour avoir 8 ou 10 retournements. Lorsque l'on a une molécule de sulfate pour une molécule de sulfure on donne le coup de feu. On évite la fusion de la masse avec la chaux. Le plomb seul s'écoule. On donne trois ou quatre coups de feu, et les crasses sont traitées au four à cuve. On perd 4 à 5 p. 100 de plomb en tout. On ne consomme que 350 kilogrammes de charbon par tonne de minerai. La dépense serait plus forte si le minerai n'était que du sulfure de *plomb*.

**Traitement à Bleiberg** (Belgique). — On a à Bleiberg à traiter surtout des minerais argentifères à 80 p. 100 de plomb avec de la blende, de la pyrite et 1 p. 100 d'arsenic et surtout de l'antimoine ; on rôtit le minerai. On n'en extrait que les deux tiers de plomb. Le plomb obtenu est pur et contient tout l'argent. Les crasses qui retiennent l'antimonie sont traitées au four à cuve. Elles donnent un plomb impur que l'on raffine. Les crasses du raffinage sont encore traitées à part et donnent un plomb impur et dur ; c'est le plomb de chasse.

On emploie une sole de $4^{m},50$ de long à trois portes de chaque côté (fig. 214 et 215). Aussi, de chaque côté, chaque brigade d'ouvriers travaille sur la



Coupe horizontale. Coupe verticale (d'après B. Kerl).

Fig. 214 et 215. — Four de Bleiberg (Belgique) pour le traitement des galènes impures (d'après Knab).

moitié de la sole ainsi divisée en quelque sorte en deux parties suivant sa longueur. Chaque charge est de 1 000 kilogrammes. On grille pendant six heures au rouge sombre, avec portes ouvertes, puis on élève la température ; on fige les mattes par la chaux. On donne plusieurs coups de feu. On arrive à fusion complète.

Le travail dure quinze heures. On prend 400 kilogrammes de houille pour 530 kilogrammes de plomb et 330 kilogrammes de crasses à 66 p. 100 de plomb ; les pertes sont faibles.

En résumé, dans ce procédé, il faut griller lentement et à température peu élevée pour avoir un rendement assez grand. Le procédé est bon pour les minerais riches et fins contenant peu de gangues et de silice.

On n'a pas intérêt à prolonger le ressuage de manière à avoir des crasses

retenant moins de 20 p. 100 de plomb. On les réduit au four à cuve sans fondre si l'on a mis de la chaux pendant le rôtissage. Cette dernière réduction ne coûte que 15 francs par tonne.

### III. — Méthode par grillage et réduction.

On grille avec beaucoup de soin pour brûler tout le soufre, et puis on réduit l'oxyde par le charbon.

On donne un coup de feu pour décomposer les sulfates, et on ajoute un peu de silice qui chasse l'acide sulfurique et donne du silicate de plomb.

Si on met beaucoup de silice on transforme tout le plomb en silicate, ce qui présente l'inconvénient d'avoir un produit qui ne sera réductible que plus haut ; si on met peu de silice il y a un peu de plomb libre pendant le coup de feu. On le recueille à part.

La présence de la blende rend le départ du soufre plus difficile. L'arsenic et l'antimoine volatils sont recueillis ; ils entraînent de l'argent.

**Fours de grillage.** — On prend le four à réverbère. La même charge subit à la même place le grillage et le coup de feu dans les anciens fours.

A Vialas, la charge est de 1 100 kilogrammes sur 5 centimetres d'épaisseur. Le grillage dure d'abord douze heures, puis on pousse plus le feu pendant quatre heures.

On fait maintenant de longues soles. On y charge plusieurs charges qu'on amène successivement vers le pont. A Pontgibaud, la sole a 8 mètres.

La température des gaz sortants est inférieure à 250°. On brûle 200 kilogrammes de houille par tonne de minerai. Dans les usines allemandes on fait des soles de 15 et 20 mètres en deux étages.

**Four de grillage de Freiberg.** — La largeur de la sole est de $2^m,30$, la longueur est de $11^m,50$ pour la sole supérieure et de $10^m,50$ pour l'inférieure. On dispose de sept portes de travail.

Les ouvriers sont sur des wagonnets se remuant parallèlement au four, sur des rails.

Il y a trois postes de minerai pour chaque sole. Le grillage complet d'une charge dure dix-huit heures, soit trois heures par chaque compartiment de chaque sole.

Il faut 220 kilogrammes de combustible formé de un tiers de houille, et deux tiers de lignite par tonne de minerai.

Dans le minerai bien grillé, la teneur est de 5 à 8 p. 100 de soufre.

La voûte du four est surbaissée et à peu près cylindrique.

Les portes de travail ont $0^m,20$ de largeur et sont espacées d'un mètre environ.

Le pont est creux et refroidi intérieurement par de l'air ou de l'eau.

Les rampants communiquent par des conduits verticaux avec une galerie collectrice des vapeurs de tous les fours.

On donne 400 mètres carrés de volume aux canaux et conduites d'un seul four.

La perte en plomb est 3 p. 100 par volatilité. Les frais sont 12 à 18 francs.

Les fumées entraînent 2 à 3 p. 100 du poids du minerai grillé; on les mélange à du minerai brut à moins qu'elles ne soient très riches en arsenic (20 p. 100); alors on les distille (à Freiberg) pour en extraire l'arsenic.

**Fours de grillage perfectionnés.** — Les fours tournants ou rotatifs sont plus avantageux. Recueillir le gaz sulfureux pour le faire servir à la fabrication de l'acide sulfurique serait plus économique, mais tout cela ne se fait pas habituellement dans la métallurgie du plomb.

**Remarques sur la réduction.** — On a à réduire un mélange d'oxyde, de silicate et de sulfate de plomb. On le chauffe dans un four à cuve avec du coke ou du charbon de bois et des fondants capables de s'unir à la silice : oxyde de fer, carbonate de chaux.

Pour réduire le sulfate il faut chauffer très fort et alors le gaz sulfureux est réduit et il se forme du soufre qui se combine au fer et au plomb et donne des sulfures qui restent dans la matte. Une partie du plomb volatilisé est oxydée dans le gueulard et se retrouve dans les chambres de condensation.

L'argent se retrouve dans le plomb, dans les mattes et dans les fumées condensées.

L'antimoine et l'arsenic réduits se combinent au plomb et le rendent cassant. Si le minerai contient du cobalt ou du nickel, il se forme des sulfo-arséniures (speiss) de densité intermédiaire entre le métal plomb et la matte.

Si la blende existe dans le minerai, le zinc passe dans le plomb, dans les scories qu'il rend pâteuses, dans les fumées où il entraîne de l'argent.

Il est difficile de traiter un minerai de plomb à plus de 6 p. 100 de zinc.

Le cuivre prend le soufre et passe dans la matte; il est avantageux.

**Appareils de réduction.** — Ce sont toujours des fours à cuve. Les appareils anciens Krummofen, Hohofen, Rustofen (1836), Schliegofen (1854) étaient mauvais, de section irrégulière, trop étroits au gueulard où la vitesse des gaz devenait alors trop grande, ne possédant pas assez de tuyères, trop massifs, difficiles à surveiller du dehors, etc.; de plus, la température était mal répartie

On a modifié le gueulard en le fermant comme pour les hauts fourneaux par un cône de déversement, avec tubulures latérales conduisant aux chambres à condensation.

On a pris la section circulaire; les tuyères sont à des intervalles égaux. On évase un peu le four vers le haut.

La hauteur est de 5 à 7 mètres si les minerais sont agglomérés et de 3 mètres s'ils sont en poudre.

Les scories sont coulées par un trou au-dessous des tuyères; le plomb et les mattes sont coulés par le trou du fond du creuset.

On a quelquefois rétabli un avant-creuset communiquant au-dessus des tuyères pour éviter que le vent ne mêle les scories et les mattes.

On s'arrange pour que la chemise réfractaire au niveau de l'ouvrage ne soit pas plus épaisse que $0^m,25$ pour que l'air extérieur la refroidisse et la protège des coups de feu; quelquefois, la chemise est une double chemise en fonte refroidie par un courant d'eau.

On a rendu quelquefois l'ouvrage et le creuset indépendants du reste de la cuve afin de pouvoir les réparer.

On passe 4 à 8 tonnes de minerai en vingt-quatre heures par chaque mètre cube de volume du fourneau.

**Four de Kast** (usine de Klausthal). — Les dimensions du four sont :

| | |
|---|---|
| Diamètre de la section aux tuyères | $0^m,87$ |
| — au gueulard | $1^m,50$ |
| Hauteur entre les tuyères et le gueulard | $5^m,00$ |
| Profondeur du creuset sous les tuyères | $0^m,80$ |

Il y a une plaque de fonte qui sert de fondation à tout l'appareil. Quatre colonnes en fonte supportent le manteau de tôle de la partie supérieure du four et supportent aussi les tuyères (fig. 216).

Le creuset est en brasque, entouré d'un cylindre de fer.

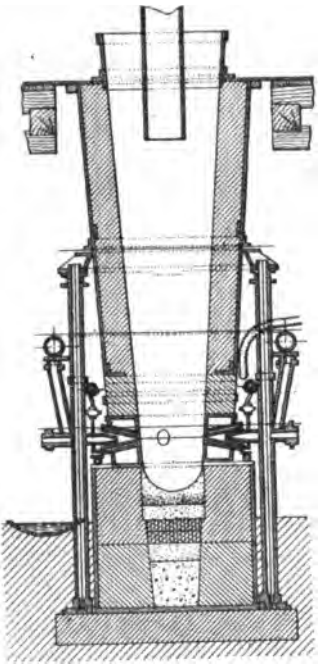


Fig. 216. — Four de Kast de l'usine de Clausthal (d'après Knab).

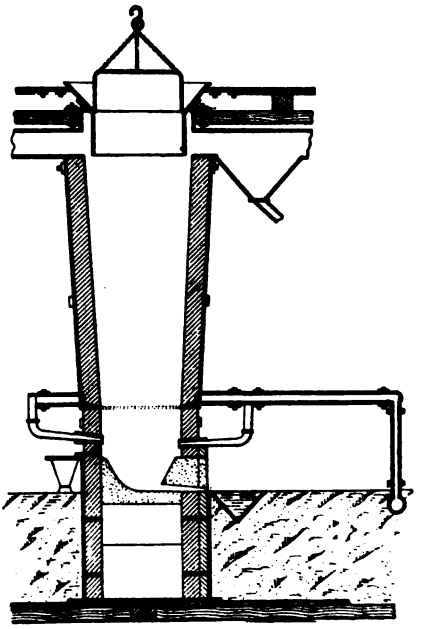


Fig. 217. — Coupe du four de réduction de Pilz (d'après Knab).

**Four à cuve de Pilz** (usine de la Mulde). — Ce four a $6^m,276$ de hauteur, $2^m,354$ de largeur au gueulard, $1^m,412$ de diamètre au creuset; il a un manteau réfractaire de $0^m,31$ entouré d'une chemise métallique (fig. 217).

Le four de Pilz plus récent, employé à Freiberg, est un peu différent (fig. 218 et 219).

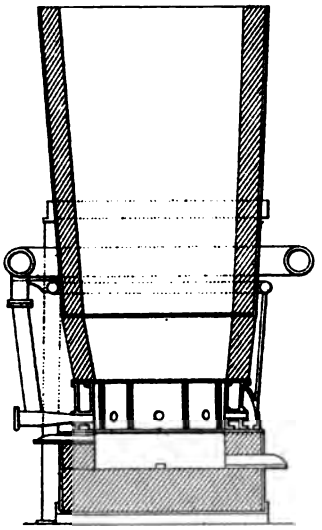
La cuve est tronconique ; le laboratoire et le creuset sont cylindriques.

La cuve est revêtue extérieurement de tôle.

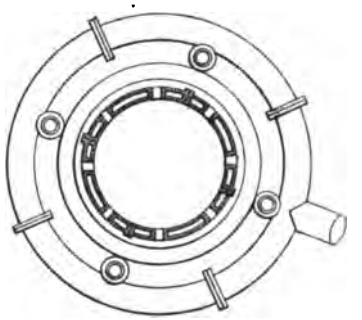
Le laboratoire est formé de segments circulaires à double paroi en tôle percée de trous pour les tuyères. Ces segments sont à circulation d'eau. La cuve est soutenue par des colonnes de manière a être indépendante du laboratoire et du creuset que l'on peut réparer facilement.

Les étalages sont formés de briques réfractaires cerclées au dehors.

Les tuyères sont refroidies par l'eau circu-



Coupe verticale.



Coupe horizontale au niveau des tuyères.

Fig. 218 et 219. — Four Pilz de l'usiue de Freiberg (d'après Knab).

lant dans leurs parois. Le vent est envoyé sous une pression de 3 centimètres de mercure.

Le gueulard est libre, froid, et ne donne pas de fumée.

**Opérations au four à cuve.** — On emploie comme fondants : du calcaire, des minerais de fer, des pyrites grillées, substances basiques pour que la scorie ne retienne guère d'oxyde de plomb.

Il ne faut pas que les scories contiennent plus de 10 p. 100 d'oxyde de zinc et il faut un poids quatre fois supérieur d'oxyde de fer.

Il faut aussi que le poids de *fer* soit double de celui du soufre.

L'addition de beaucoup de matières ferrugineuses a encore l'avantage d'empêcher la production d'oxysulfures de plomb.

Pour les petits fours à cuve, on se sert de paniers et d'auges; pour les grands, de brouettes et de *wagonnets* en tôle.

On charge de manière que le minerai soit placé le long des parois et que le combustible soit au centre afin que les gaz de la combustion ne glissent pas le long des parois. En chargeant le mélange (minerai et charbon) avec le cône on obtient bien ce résultat.

Les scories dans les fours modernes à creuset intérieur sont entraînées liquides par l'orifice spécial dont nous avons parlé et s'écoulent dans des lingotières coniques en fonte portées sur des petits chariots et on les remplace lorsqu'elles sont pleines.

Dès que l'on voit par le trou de sortie des scories que la matte apparaît, on coule le plomb réuni dans le creuset dans des vases mobiles. La matte se fige

à la surface du plomb; on y introduit alors une tige de fer barbelée qui servira à retirer la matte solidifiée au-dessus du plomb sous la forme d'un gâteau.

Dans le four Pilz la coulée se fait de trois heures en trois heures.

Le vent des tuyères est à 3 centimètres de mercure de pression; le volume à lancer est de 4 mètres cubes pour 1 kilogramme de combustible brûlé.

Examinons les produits obtenus dans les fours à cuve :

On obtient ainsi le plomb d'œuvre, et les mattes ne retiennent que 4 à 5 p. 100 du poids du minerai si le grillage a été bon. Elles contiennent des sulfures de fer et de plomb qu'on repasse avec du minerai neuf au grillage et à la fusion. Si elles contiennent du sulfure de cuivre on l'enrichit en cuivre par grillages et fusions multiples.

Si les minerais contiennent de l'arsenic, du nickel et du cobalt, on les retrouve sous les mattes et les speiss. On les envoie aux fabriques de nickel et de cobalt.

Les scories pèsent 50 à 60 p. 100 de la charge. Elles renferment 45 p. 100 de plomb et 0,001 p. 100 d'argent. Les fumées condensées sont formées d'oxydes, de carbonates et de sulfures de plomb et de zinc, d'acide arsénieux et d'arsenic.

Pour 100 kilogrammes elles contiennent : 10 grammes d'argent et 35 p. 100 de plomb, quelquefois 65 p. 100 de plomb.

On les agglomère dans un four à réverbère et on les fait repasser dans la fabrication des minerais de plomb.

La perte en plomb au four à cuve est 15 à 25 p. 100. Le prix de revient du traitement est fondé sur ce que pour 1 tonne de minerai grillé, on prend 150 à 250 kilogrammes de charbon et 50 à 100 kilogrammes de charbon pour la machine soufflante. Dans ces conditions, le prix de revient pour 1 tonne de minerai est 20 à 25 francs en comprenant les 5 à 10 francs de frais généraux.

## IV. — Méthode par précipitation

Elle est fondée sur la réaction :

$$PbS + Fe = FeS + Pb.$$

Elle serait la plus simple si le fer était moins cher et si la galène n'était pas argentifère, parce que le sulfure de fer entraîne du sulfure d'argent avec lui.

Ce procédé est avantageux pour les minerais très silicatés et riches en cuivre.

On supprime les frais de grillage, mais on fait des frais en fer, ce qui est plus cher, car il faut 23 p. 100 en poids de fer pour précipiter, et 30 p. 100 en poids de charbon pour griller. Or, le charbon est beaucoup moins cher que le fer.

Aussi, on n'emploie pas le fer métallique, mais des scories de forge, des minerais de fer, que le charbon du four à cuve où se fait l'opération réduit à l'état de fer qui agit alors sur la galène; mais la réduction de l'oxyde de fer par le charbon se fait mal en présence du gaz sulfureux produit par la combustion d'une partie de la galène. On est arrivé à réussir avec les tuyères, dont les parois sont refroidies par des caisses d'eau. Le four à réverbère ne convient pas, l'atmosphère étant trop oxydante.

**Précipitation par l'ancienne méthode.** — On employait :

| | | |
|---|---|---|
| Scories des fontes de concentration de la matte..... | 500 | kilogrammes. |
| — de l'opération précédente..... | 400 | — |
| Fonte de fer..... | 100 | — |
| Galène (minerai de plomb)..... | 1000 | — |

On marchait assez lentement pour éviter l'entraînement des poussières (à cause de ce minerai non aggloméré par le grillage). On obtenait 545 kilogrammes de plomb, 396 kilogrammes de mattes à 30 ou 40 p. 100 de plomb tenant, par 100 kilogrammes, 80 grammes d'argent.

Les scories étaient à 3 ou 4 p. 100 de plomb et à $0^{gr},50$ d'argent aux 100 kilogrammes.

Après dix semaines les fours étaient usés même avec arrêts tous les dix jours pour réparer les creusets.

**Traitement au convertisseur.** — Il y a quelques années on a mis en pratique l'opération suivante : le minerai est grillé, sans arriver jusqu'à l'agglomération et à la formation de silicate de plomb, dans un cubilot d'où il s'écoule dans une poche mobile autour de tourillons (convertisseur). On verse alors un poids de fonte de fer (dans cette poche) égal à 50 ou 80 p. 100 du poids du minerai. L'oxyde et le sulfure de plomb sont réduits immédiatement. Le plomb tombe au fond et la scorie flotte. On coule le plomb, on bascule le convertisseur pour en chasser la scorie, et on recommence.

La fonte en excès non combinée à la scorie, mais décarburée par l'oxyde de plomb, repasse au cubilot et est employée de nouveau.

La méthode est rapide. On espérait ainsi ne pas perdre l'argent.

**Précipitation par la méthode nouvelle.** — Les perfectionnements sont dus à ce que l'on prend des scories (oxyde de fer) au lieu de la fonte de fer et que l'on brûle du coke au lieu de charbon de bois, ce qui donne plus de gaz carbonique et moins d'oxyde de carbone; donc, on use moins de charbon. Mais cela n'a été possible qu'avec des fours perfectionnés comme celui de Raschette, qui est un four rectangulaire évasé vers le haut et à tuyères refroidies (fig. 220).

En Allemagne, on aime mieux les fours Kast et Pilz déjà décrits.

Aux États-Unis, on préfère les water-jackets (excellents résultats, fig. 80).

A Clausthal, on mélange les minerais riches et pauvres de manière qu'ils contiennent 54 à 56 p. 100 de plomb et 90 à 1 100 grammes par tonne en argent

Les scories sont des oxydes de fer venant de l'usine d'Oker où l'on traite les minerais de cuivre par voie humide ; elles ne coûtent donc presque rien.

Avec 1 950 kilogrammes de coke, on retire 1 375 kilogrammes de plomb, 1 675 kilogrammes de matte plombeuse et 40 kilogrammes de fumées déposées dans les chambres de condensation. Le gueulard reste froid et obscur.

La scorie s'écoule par un trou placé à la hauteur du sommet du creuset et est prise par une fourche en fer et entraînée dans une rigole inclinée.

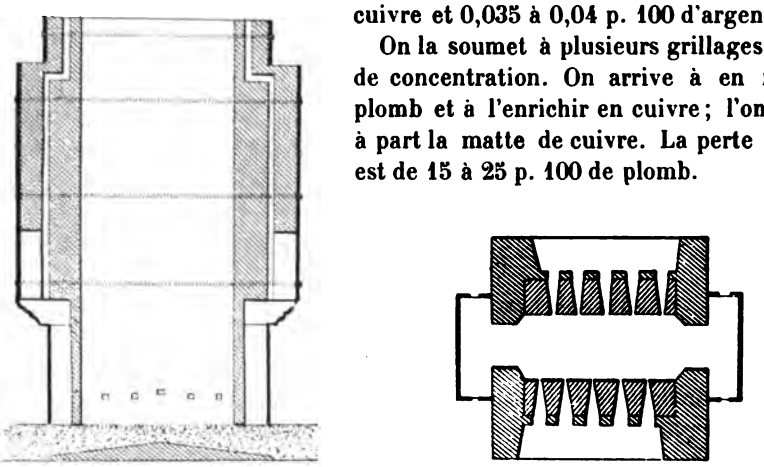
On coule le *plomb d'œuvre* et la *matte* par un trou en bas du creuset. Le plomb d'œuvre est coulé en lingots à la cuiller.

Le plomb d'œuvre contient les $\frac{5}{6}$ du plomb des produits plombifères traités.

Il retient de 0,140 à 0,142 p. 100 d'argent. On le soumet à la désargentation.

La matte plombeuse retient 10 à 16 p. 100 de plomb, 7,5 à 8 p. 100 de cuivre et 0,035 à 0,04 p. 100 d'argent.

On la soumet à plusieurs grillages et fontes de concentration. On arrive à en retirer le plomb et à l'enrichir en cuivre; l'on traitera à part la matte de cuivre. La perte en plomb est de 15 à 25 p. 100 de plomb.



Coupe longitudinale. Coupe horizontale au niveau des tuyères.

Fig. 220. — Four Raschette à 10 tuyères (d'après Knab).

## Méthode mixte.

En fait, aujourd'hui cette méthode mixte ne diffère plus, depuis qu'on remplace le fer par ses oxydes, de la *méthode par grillage et réduction*. On la pratiquait, à Przibram et Pontgibaud, pour les minéraux blendeux et cuivreux.

Le but était de scorifier le zinc: pour cela il fallait griller, car l'extraction n'eût pas été possible avec un minerai trop riche en soufre. Mais pour que le cuivre reste dans la matte, il fallait laisser assez de soufre. Donc, premier point, *grillage incomplet*.

Puis, pendant la fusion, il fallait ajouter du fer pour réduire le plomb qui restait dans la matte et ajouter de l'oxyde de fer pour que la scorie ne soit pas trop visqueuse. *C'est la méthode mixte*.

On peut résumer en deux mots la discussion de toutes ces méthodes.

D'après Grüner il faut prendre:

La *méthode de grillage et réaction* pour les minerais riches *non* quartzeux et aussi non argentifères, en faisant le grillage au réverbère et le ressuage au four à cuve ;

Le *grillage et réduction*, pour les minerais impurs ou quartzeux;

La *précipitation*, seulement si le combustible manque ou si les minerais sont plombo-cuivreux.

**Affinage du plomb.** — Le plomb d'œuvre retient du fer, du cuivre, du zinc, de l'arsenic, de l'antimoine et de l'argent. Une fusion oxydante sur une sole inclinée d'un four à réverbère oxyde les autres métaux avant le plomb et les oxydes surnagent.

Il faut que la sole ne soit pas attaquable par le plomb. On la fait en grès ou

plus souvent en fonte. On pourrait prendre une sole en terre couverte de brasque comme pour les fonds de coupellation en Allemagne.

On met de 8 à 20 tonnes sur une épaisseur de 15 centimètres et on chauffe à 500°. On écume. L'opération dure de vingt-quatre à soixante-douze heures, selon la proportion des impuretés.

L'antimoine est le plus difficile à éliminer. Il faut lancer de l'air soufflé à la surface du bain.

La perte de poids du plomb après affinage est de 4 à 15 p. 100, renfermant 3 p. 100 de plomb à l'état d'oxyde.

Les crasses réduites à part donnent le plomb aigre.

Les frais sont de 2 francs, quelquefois 4 francs, pour une tonne.

*Affinage par la vapeur d'eau.* — C'est le meilleur; s'il y a du zinc avec de l'antimoine, on fait agir la vapeur d'eau surchauffée sur le plomb fondu dans une chaudière en fonte d'abord fermée avec un couvercle portant une tubulure pour l'arrivée de l'eau et une pour le départ de l'hydrogène. On opère à l'abri de l'air. On a $H^2O + Zn = ZnO + H^2$. On ouvre; on écume l'oxyde de zinc. Puis, dans la chaudière ouverte, on fait passer la vapeur d'eau surchauffée en présence de l'air; alors, l'antimoine devient antimoniate et antimonite de plomb, mélange appelé *abstrich* ou *crasse noire* qu'on enlève. C'est le procédé trouvé par *Cordurié*, ingénieur français.

*Affinage par l'électricité.* — L'Electrometal-rafining, de New-York, fait un bain de sulfate de plomb dans de l'acétate de soude et prend pour cathode une feuille de plomb pur, et pour anode du plomb à raffiner. Le plomb du sulfate se dépose à la cathode pur et le radical $SO^4$ attaque le plomb impur de l'anode. L'or, l'argent et l'antimoine restent sur l'anode où ils forment des boues que l'on recueille dans des sacs de mousseline. Ces boues séchées, fondues avec de l'azotate de soude et du borax dans des creusets donnent de l'argent métallique. Le plomb de l'anode étant à 96,36, celui de la cathode sera à 99,9.

**Production du plomb** (1). — En France, la production annuelle est de 23 650 tonnes valant 13 000 000 francs. On importe en France, venant d'Angleterre et d'Espagne, 29 000 tonnes.

Les États-Unis produisent 90 000 tonnes.

L'Europe, moins la France, donne 256 600 tonnes.

L'ordre d'importance est, pour les pays européens : la Grande-Bretagne, l'Espagne, l'Allemagne, l'Italie, puis la France, la Belgique, l'Autriche, la Russie et la Suède.

Les saumons anglais sont de 60 kilogrammes; ceux d'Espagne 70 à 80 kilogrammes (linares ou plombs noirs); ceux de Hambourg pèsent 90 kilogrammes sous forme de blocs. Ceux de Bretagne sont plats allongés et de 50 kilogrammes.

**Alliages de plomb.** — Ils servent aux soudures, à la fabrication de tuyaux

(1) Les nombres indiqués ici sont ceux indiqués dans l'ouvrage de Knab (*loc. cit.*) auquel j'ai emprunté les documents relatifs à la métallurgie du plomb. Ces nombres sont très différents de ceux que l'on trouve dans le livre de Fischer, Wagner et Gautier (*loc. cit.*), p. 359-360.

d'orgue, des coussinets, des boîtes à thé, des caractères d'imprimerie, des robinets, des flambeaux, des clous de navires.

**Usages du plomb.** — Le plomb sert pour faire les chambres de plomb, pour concentrer l'acide sulfurique, le sulfate de fer, l'alun ; pour faire les couvertures des monuments ; pour fabriquer les conduites d'eau et de gaz ; pour recouvrir les projectiles des canons rayés ; pour faire des fils pour les jardiniers et les métiers à la Jacquard. Il sert en feuilles minces pour souder le fer à la pierre ; il sert à l'affinage de l'or et de l'argent, et aussi à préparer l'acétate de plomb, la céruse, le minium et des produits médicamenteux.

*Travail du plomb.* — On fabrique les feuilles de plomb en coulant des lames assez minces que l'on étire par paquets au moyen de cylindres en fonte de 50 centimètres de diamètre à une température inférieure à 150° et souvent à froid. Les frais n'excèdent pas 10 francs la tonne pour la transformation en lames ou tuyaux.

Les tuyaux se font en refoulant dans l'espace annulaire compris entre un poinçon de fer et le canal d'un piston ascendant, du plomb maintenu fondu dans une cuve métallique.

Un seul appareil fait 6 tonnes de tuyau avec 4 ouvriers et 10 chevaux de force. Le tuyau se refroidit dans une bâche, puis il est enroulé sur un tambour.

Pour préparer le plomb de chasse, on le fondait dans une chaudière dont le fond était percé de trous. Les gouttes qui en sortent tombaient de haut dans l'eau (50 mètres pour les gros grains). Si le plomb ne retient pas assez d'arsenic (3 à 8 millièmes), il fait des grains longs à queue ; s'il est trop riche en arsenic, on a des grains lenticulaires.

Aujourd'hui, on a des disques horizontaux, munis d'un rebord formé d'une feuille de laiton perforé. Le disque fait plus de 300 tours par minute. On lance le plomb fondu au centre : la force centrifuge le renvoie au bord qu'il traverse. On le crible ensuite et on polit les grains en les faisant tourner dans des tonneaux où l'on a mis de la plombagine.

# MÉTALLURGIE DU CUIVRE

## GÉNÉRALITÉS SUR LES MINERAIS ET SUR LA PRODUCTION DU CUIVRE

Le cuivre était connu dans l'antiquité et employé soit pur, soit allié à l'étain pour les armes avant l'isolement et l'utilisation du fer.

Il était nommé *Cuprum* par les Romains qui le tiraient de Chypre.

Ses minerais sont : le cuivre natif ou le sulfure allié aux sulfures et arséniures de fer, de plomb, de zinc, de nickel, d'argent et d'antimoine.

On appelle chapeau d'un filon le mélange des sels de cuivre provenant de l'altération du minerai par l'air et l'eau ; le chapeau est formé d'arséniates, de sulfates, de silicates, d'oxydes, de carbonates, de chlorures, d'oxychlorures. On connaît la chalcosine $Cu^2S$ (80 p. 100 de Cu) cristallisée en prismes hexagonaux, et la covelline CuS amorphe ou en lames cristallisées fines. Plus abondante est la chalcopyrite (35 p. 100 de Cu) en tétraèdres jaunes accompagnée de philipsite (cuivre panaché) $Cu^3Fe^3S^3$.

La chalcopyrite a pour formule $CuFeS^2$.

On appelle cuivres gris des substances de formule :

$$4\,(Cu^2,Fe,Zn,Pb)\,S + (Sb,As)^2S^3 \text{ cristallisées en tétraèdres.}$$

Les minerais oxygénés sont la cuprite cubique $Cu^2O$ et la malachite $CuCO^3 + CuO,H^2O$ de couleur verte. Rarement, on rencontre la chessylite, carbonate bleu.

Quelquefois, on trouve des proportions assez fortes d'or et d'argent.

La production du cuivre a varié de 100 000 tonnes en 1870 à 349 000 tonnes en 1890. Les États-Unis fournissent le tiers du total à eux seuls. En 1890, Montana faisait 51 000 tonnes, le lac supérieur 46 000 tonnes, Arizona 16 000. Avant 1870, l'Angleterre était la première puissance productrice du cuivre et faisait la moitié du monde entier. — Au Chili, la production a baissé.

En Allemagne, c'est la Saxe Prussienne qui donne les deux tiers de la totalité fournie par l'Allemagne (usines du Mansfeld).

La Russie a des mines dans l'Oural, le Caucase, l'Altaï ; elles sont peu exploitées (4 881 tonnes en 1889).

En Espagne, Rio-Tinto et Tharsis ont fait 40 000 tonnes en 1890.

En Asie, il n'y a que le Japon à signaler ; il a fait 15 000 tonnes en 1890.

En Australie, 8100 tonnes en tout en 1888.

Les Anglais et les Allemands admettent que les minerais de cuivre se sont

faits par dissolution du métal contenu dans les roches par les eaux, puis que les produits formés se sont ensuite déposés.

Les savants français ont une autre théorie provenant de l'observation des dépôts métallifères produits par les fumerolles ou vapeurs émisés par les laves en fusion. Lorsque la terre se refroidissait, les premières roches qui se solidifièrent furent les roches acides (granits) et elles émettaient des fumerolles contenant des fluorures et des chlorures qui entraînèrent les métaux peu oxydables (Au, Pt, etc...) au voisinage des granits. Puis, les roches basiques (serpentines, syénites) se solidifièrent en s'imprégnant des fumerolles correspondant à leur température, c'étaient des fumerolles sulfureuses (de Cu, Pb, Zn, Ag) qui expliquent la présence de ces métaux dans les roches basiques par condensation de ces fumerolles sur ces roches. Enfin, se formèrent les roches pétrolifères contenant les carbures.

Les fumerolles ont pu rencontrer des infiltrations d'eaux qui ont été chargées de principes minéraux et les ont transportés dans les replis des terrains et dans les couches sédimentaires perméables.

Donc, on distingue trois espèces de gisements, dans cette théorie, et il en est bien en fait ainsi :

1° *Gisements au contact des roches éruptives :*

2° *Gîtes filoniens ;* ils sont produits par les eaux qui ont porté les principes minéralisateurs dans les fissures du sol ;

3° *Gîtes sédimentaires*, engendrés par l'apport de ces principes par les sources dans les terrains sédimentaires.

Les gisements de chacune de ces trois catégories vont maintenant être examinés en détail. Nous n'aurons à y ajouter que le gisement de cuivre natif du lac Supérieur (1).

## I. — Gîtes en inclusion ou au contact des roches éruptives.

Le gisement du Monte Catini, à 46 kilomètres de Florence, dans la province de Lucques, est formé d'un amas de pyrite de cuivre au centre et par du cuivre panaché à la surface. Ici, le gisement traverse la roche éruptive. Ordinairement il est répandu sur les terrains encaissant ces roches. C'est ce qui se voit au Chili et en Bolivie.

Au Chili, les *chapeaux* des filons renferment assez d'or. Ce sont des mines riches renfermant 12 à 15 p. 100 de cuivre. C'est dans le port de Lota que l'on vient chercher (les Anglais) le cuivre fondu sur place ou les mattes ou encore les minerais. Les fonderies sont à Guayacan et La Serena, etc... au nord, à Coronel et Lota au sud.

Dans l'Oural, sur le versant asiatique, se trouvent les mines de Bogoslovsk et de Nijni-Taguilsk. A Bogoslovsk, la teneur moyenne n'est plus guère (maintenant que la couche superficielle est épuisée) que de 4 p. 100. On y trouve les sulfures $Cu^2S$ et $CuFeS^2$ et le cuivre gris avec un peu d'azurite et de malachite, le tout mélangé d'oxydes de fer et de cuivre avec du cuivre et de l'argent natifs et du quartz.

(1) Voir Weiss, *Le cuivre*, Paris, 1899.

A Bogoslovsk, les deux mines principales sont la mine Rudniki et la mine Serge. Le prix de revient de la tonne de minerai sur le carreau de la mine est de 15 fr. 935 (Rudniki) ou de 14 fr. 874 (Serge). Le climat est rigoureux et l'exploitation difficile.

## II. — Gîtes filoniens.

Ces gîtes sont plus nombreux et plus riches que les précédents ; on peut les diviser en filons et en amas filoniens.

**Filons.** — Ils sont formés par la contraction lente du noyau terrestre ; il s'est produit des plissements qui ont engendré des fissures. L'ensemble des fractures correspondant à chaque aire de refroidissement constitue un champ de fracture. Parmi les fissures produites par la contraction de l'écorce, les unes sont stériles (ne contenant pas de minerais), ce sont les failles, les autres contiennent des matières minérales utiles, ce sont les *filons*. Ordinairement un filon a 1 ou 2 mètres de large sur 500 mètres à 1000 mètres de long. Dans les roches homogènes (et surtout cristallisées) les filons peuvent avoir jusqu'à 120 kilomètres, tel est un filon de la Californie. Si la roche est dure, le filon est plus mince.

Un phénomène qui fait que l'on peut perdre la trace d'un filon se produit lorsqu'un filon plus moderne vient à traverser un filon plus ancien ; il le coupe et le rejette. Les rejets constituent une difficulté spéciale pour l'exploitation.

On exploite en faisant des travers-bancs ou galeries horizontales reliées par des puits si l'on fait l'exploitation en plaine. Les galeries sont jointes, tous les 30 mètres environ, par des galeries en pente (*descenderies*) qui joignent une galerie inférieure avec celle qui lui est supérieure.

Les plus riches filons du monde (pour le cuivre) sont ceux de l'Arizona et du Montana.

Les filons de l'Arizona ont de 3 mètres à 5 mètres de large ; traversant des calcaires et des trachytes verts, ils sont formés du sulfure double $CuFeS^2$ surmonté d'oxydes et de carbonates. — Il donne un bon cuivre. Il est exploité dans le système des cathédrales, c'est-à-dire en remplaçant le morceau extrait par un bloc en maçonnerie garni de charpentes pour éviter l'éboulement de la mine.

Celui du Montana a 12 mètres de puissance de filon, il traverse une masse granitique, formée de *sulfure noir de cuivre* à la surface et de sulfure $CuFeS^2$ en profondeur. Richesse 16 p. 100. A la surface on a eu jusqu'à 60 p. 100.

Les filons de Burra-Burra, en Australie, sont célèbres pour leur richesse. Puissance 10 mètres à 15 mètres. Chapeau d'oxydes et de carbonates de cuivre.

Dans d'autres pays, on a des filons moins riches : Algérie, Sibérie, Norvège, Tyrol, Hongrie, etc...

Des filons de cuivre gris ont donné beaucoup d'espoir. Mais, les métaux précieux ne sont qu'à la surface, et même le *cuivre* y existe peu profondément : Sierra-Nevada, Bosnie, Herzégovine, Bolivie, Algérie.

**Amas filoniens.** — Ils résultent du dépôt des eaux minéralisées dans les vides du sol autres que dans les grandes fractures verticales. Ainsi se sont

formés les amas trouvés dans les roches schisteuses de Huelva et d'Alemtejo sur la frontière sud hispano-portugaise; ce sont les mines de Rio-Tinto, Tharsis, etc.

Dans ces provinces, l'amas de minerai a 100 mètres sur 700 mètres (en forme de lentille). L'exploitation se fait à ciel découvert. A Tharsis, l'exploitation a été créée par MM. Deligny frères, ingénieurs français. En moyenne, une tonne contient 50 kilogrammes de cuivre avec 75 grammes d'argent et 2 grammes d'or. Lorsque le minerai contient de 3 à 6 p. 100 en cuivre il est envoyé en Angleterre; au-dessus et au-dessous, il est traité sur place. S'il contient du plomb, on ne le traite nulle part.

L'amas pyriteux de Falun (Suède) date de 1347; il contient un minerai tendre avec 2 à 3 p. 100 de cuivre, et un dur avec 5 à 6 p. 100 de cuivre. On y trouve de l'or avec du quartz aurifère, de la galène, de la blende, etc. Il donne 500 tonnes de cuivre par an et 80 kilogrammes d'or.

### III. — Gisements sédimentaires.

Ce sont ceux du Mansfeld et du Boléo, formés par des sources métallifères coulant dans une mer fermée. Aussi, la couche de schistes cuivreux du Mansfeld (qui a 50 centimètres de puissance sur plusieurs centaines de kilomètres carrés de surface) repose sur des grès quartzeux et est mêlée de boues charbonneuses, de schistes marneux et bitumineux et de fossiles. Elle contient 2 à 3 p. 100 de cuivre et 0,05 p. 100 d'argent. La société allemande exploite 16 000 tonnes par an de cuivre et 80 000 kilogrammes d'argent.

Le gisement du Boléo (boules oolithiques de cuivre oxydé à 15 p. 100 de cuivre) en Basse-Californie appartient à une société française; il a beaucoup d'avenir. L'exploitation ne date que de 1884.

### IV. — Gisements de cuivre natif au lac Supérieur.

Les exploitations sont concentrées dans la presqu'île de Keweenaw qui part du sud du lac et le pénètre en se dirigeant vers le nord-est; elles donnent 30 000 tonnes de *cuivre* par an. C'est le cuivre natif qui constitue ce minerai. On y trouve le *cuivre* en filons (et alors il est quelquefois en blocs de plusieurs centaines de tonnes qu'on découpe avec des explosifs) ou en grains réunis en grappes. Toutes les mines du lac Supérieur ont produit 45 856 tonnes de cuivre en 1890 au prix de revient (broyé) de 26 francs. Le gisement de Corocoro en Bolivie est analogue. Sa puissance est de $0^{m},50$ à 12 mètres.

### Propriétés du cuivre.

La couleur du cuivre est rouge. Les cristaux du système cubique sont obtenus en réduisant les solutions étendues des sels de cuivre par l'électrolyse ou par l'introduction d'un morceau de bois ou de phosphore. La résistance à la rupture = 25 kilogrammes par millimètre carré si le métal est recuit et 40 kilogrammes s'il est écrasé et recuit. Sa ténacité faible à chaud fait que le métal n'est pas soudable à lui-même. Densité = 8,90 à 8,95.

Le cuivre fond à 1150°-1200°; il est volatil dans le vide sous l'action de l'arc électrique. Il contient toujours des impuretés sauf lorsqu'il est produit par l'électrolyse. Les impuretés le rendent moins malléable et plus résistant à l'écrasement. C'est un métal très malléable et très ductile.

Les composés industriels sont : le *vert de Brunswick* ($CuCl^2$,3 CuO + 4 $H^2O$); le *vert de Mitis* ou de Paul Véronèse ($CuAsO^4$,CuOH), le *vert de Scheele* ($AsO^3Cu$), le vert de Schweinfurth (acéto-arsénite); la cendre bleue (naturelle, 3 $CO^3Cu$ + $CuOH^2$) et la cendre bleue artificielle. Toutes sont vénéneuses.

On dose le cuivre par l'électrolyse. On se sert de l'appareil de Riche ou de celui de Classen. On opère sur 1 gramme du métal dissous dans de l'acide nitrique étendu de deux fois son volume d'eau et on complète pour que le volume du liquide soit 100 centimètres cubes. On en prélève 30 à 40 centimètres cubes que l'on met dans l'appareil. On fait durer l'électrolyse vingt-quatre heures. On voit si l'opération est finie en ajoutant de l'eau pour que le liquide mouille la partie du creuset non mouillée par la dissolution cuivrique et on observe si le cuivre s'y dépose par l'action du courant. Si le cuivre ne contient pas assez d'argent pour qu'on le précipite par l'acide chlorhydrique et qu'on le pèse (moins de 1 p. 100), on commence l'électrolyse avec un élément (un seul) Leclanché. L'argent seul se dépose sur la lame, on le pèse; on continue l'électrolyse avec un élément Bunsen; le cuivre se dépose. On le pèse après l'avoir lavé à l'eau, à l'alcool et l'avoir séché à + 100°.

Le plomb, s'il y en a, se dépose sur le creuset (pôle +) à l'état de $PbO^2$ dont le poids multiplié par 0,866 donne le poids de plomb correspondant (après lavages à l'eau et à l'alcool).

Pour faire l'analyse complète d'un alliage de cuivre, on prend 20 à 25 grammes de métal, on le dissout dans l'acide nitrique étendu; on évapore à sec, on reprend par l'eau; on précipite par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque. Le cuivre, le nickel et le cobalt restent en solution; on la fait passer sur un petit filtre pour éviter l'entraînement du précipité qu'on lave.

On a : 1° Une solution renfermant (Cu + Ni + Co) + eaux de lavages;

2° Un précipité provenant du précipité lavé + le précipité sur le filtre qu'on réunit au premier précipité après avoir percé le filtre. La solution est électrolysée. Le cuivre se dépose, le nickel et le cobalt seront précipités à l'état de sulfures et dosés.

Le précipité contient (Pb + Sb + Sn + As + Bi). On l'additionne d'acide sulfurique et on chauffe. Le plomb se précipite, on le dose.

Dans la nouvelle liqueur, on fait passer de l'hydrogène sulfuré qui précipite les éléments As, Sb, Sn et Bi. On verse du sulfhydrate d'ammoniaque sur les sulfures. On attend vingt-quatre heures. Le sulfure de bismuth reste seul insoluble, on le recueille, on le pèse. Les sulfures (Sn + As + Sb) sont solubles, on les précipite en acidifiant par l'acide chlorhydrique à l'état de sulfures, qu'on lave. On les fait bouillir avec de l'acide oxalique (dans la liqueur, on fait passer $H^2S$). L'étain seul se dissout. Les sulfures d'arsenic et d'antimoine lavés puis oxydés par l'acide azotique sont séparés par la précipitation d'arséniate ammoniaco-magnésien que l'acide arsénique donne alors avec l'ammoniaque, le chlorhydrate d'ammoniaque et le chlorure de magnésium. Pour doser le soufre

contenu dans un cuivre, on attaque par l'eau régale, on évapore à sec: on reprend par l'eau. On dose l'acide sulfurique qui provient de l'oxydation du soufre contenu dans le cuivre par le chlorure de baryum.

L'or se dose, s'il y en a, par coupellation.

**Essais des minerais par voie sèche.** — 1° *Cuivre natif, cuivre oxydé, cuivre carbonaté.* — On opère sur 5 à 10 grammes. On malaxe le minerai avec un poids égal d'un mélange de 90 p. 100 de bicarbonate de soude avec 10 p. 100 de fécule. On fond au creuset de terre. Quand tout est fondu on ajoute du cyanure de potassium et 1 gramme de poussière de charbon. Quand il n'y a plus de dégagement gazeux, on laisse refroidir. On casse le creuset. On pèse le culot de cuivre.

2° *Cuivre sulfuré.* — On transforme ces minerais en cuivres oxydés en les plaçant dans un four à moufle qui donne du gaz sulfureux puis des sulfates que l'excès de chaleur transforme en oxydes.

3° *Dosage de l'argent et de l'or dans les minerais.* — On fond 25 grammes de minerai pulvérisé avec 40 grammes de carbonate de soude, 20 grammes de borax et nitre, 100 grammes d'oxyde de plomb. Lorsque la fusion est tranquille, on ajoute deux fois 20 grammes de litharge, 1 gramme de poussière de charbon, puis on chauffe; on a un culot de plomb qui contient tout l'argent et l'or. On coupelle.

**Essais des minerais par voie humide (volumétrie).** — On attaque par l'eau régale plusieurs fois. On évapore à sec. On ajoute de l'acide nitrique quand on a chassé tout l'acide chlorhydrique. On peut doser le cuivre par l'électrolyse, mais cela est souvent trop long. On préfère souvent opérer volumétriquement ainsi :

1° Par le *sulfure de sodium* si le minerai ne contient pas de nickel dont les sels bleus peuvent gêner. On fait passer l'hydrogène sulfuré dans une solution de soude; on a la solution de sulfhydrate de sodium dont on se sert de la manière suivante : on prend 5 grammes de cuivre pur, on le dissout dans l'acide azotique, on complète avec de l'eau à 500 centimètres cubes. On prend 20 centimètres cubes de cette liqueur, on y ajoute de l'ammoniaque jusqu'à excès, on fait chauffer à l'ébullition. On ajoute la solution de sulfhydrate de soude, puis on s'arrête quand la liqueur se décolore. On lit le nombre $n$ de divisions de la burette. On fait de même sur 5 grammes du minerai. On a un nombre $n'$, d'où l'on déduit la quantité de cuivre contenu dans 5 grammes de minerai.

2° Par le *cyanure de potassium*, s'il y a du nickel. On opère de même par comparaison. On s'arrête lorsque la liqueur est simplement lilas. On sépare le précipité d'oxyde de fer que l'ammoniaque peut donner avec la dissolution du minerai.

**Propriétés des alliages de cuivre.** — En général, on peut faire certaines remarques : On change aussi bien les propriétés du cuivre par la nature du métal allié que par les proportions du cuivre et du métal allié.

Les alliages sont en général moins ductiles, plus durs et plus tenaces que le cuivre et plus fusibles que lui. Ils présentent le phénomène de liquation. Il

faut donc refroidir vite et en agitant si l'on veut avoir, à froid, une masse homogène, ce qui est difficile pour les grosses pièces.

La chaleur les décompose plus ou moins. Si on refroidit brusquement les vapeurs d'un alliage volatilisé dans l'arc, chacun des métaux se condense séparément. Ces alliages sont des combinaisons définies avec excès de l'un des constituants. Avec les acides, ils sont moins souvent attaqués que le cuivre ; il en est ainsi du bronze d'aluminium. Les acides se comportent en général avec l'alliage à peu près comme avec celui des métaux qui y entre pour la plus grande part.

Examinons quelques alliages :

1° *Cuivre et étain.* — Ce sont les bronzes dont les propriétés sont intermédiaires entre celles du fer et du cuivre. On a un bronze très tenace pour 85$^{p}$ Cu + 15$^{p}$ Sn. Moins tenace et plus dur, pour 65$^{p}$ Cu + 35$_{p}$ Sn, fragile mais très dur ; de même pour 50$^{p}$ Cu + 50$^{p}$ Sn ; puis la dureté diminue si la proportion de l'étain croît. L'alliage de 99$^{p}$ Cu + 1$^{p}$ Sn, c'est le *bronze des médailles*, malléable à chaud. Si on augmente la dose d'étain (5 à 20 p. 100), il n'est plus malléable qu'à froid. On fait des bronzes en ajoutant du zinc et du plomb au cuivre et à l'étain.

2° *Cuivre et zinc.* — Ce sont les *laitons*. Leur malléabilité, la ductilité et la finesse du grain diminuent jusqu'à Zn = 50 p. 100 puis augmentent si la quantité de zinc croît. Dans l'industrie on ne dépasse pas, en général, Zn = 40 p. 100. Avec peu de zinc on a le simili-or. Avec Zn = 40 p. 100 on a le métal de Muntz qui sert à doubler les navires. On emploie pour la dorure cependant des alliages tels que Zn = 95 et 99 p. 100.

3° *Cuivre et plomb.* — Ces alliages sont rares. Ils servent à faire les bijoux des sauvages.

4° *Cuivre et fer.* — Alliages durs, cassants, pas d'usages.

5° *Cuivre et nickel.* — Très malléables ; on prend 75$^{p}$ Cu + 25$^{p}$ Ni pour les monnaies suisses, allemandes et américaines. Si l'on y ajoute du zinc ils donnent le *maillechort* et servent pour les étuis à cartouches.

6° *Cuivre et aluminium.* — Combinaison vive (chaleur et lumière). Si la proportion d'aluminium n'atteint pas 12 p. 100 on a la dureté de l'acier, une grande ténacité et un travail facile à chaud, comme pour le fer doux. Au-dessus de 12 p. 100 l'alliage est cassant comme du verre, à moins qu'on y ajoute du nickel, alors la proportion de l'aluminium peut aller jusqu'à 20 p. 100.

7° *Cuivre et phosphore, cuivre et manganèse, cuivre et silicium.* — Ces éléments donnent de la fluidité aux bronzes et réduisent les oxydes qui prennent naissance lorsque l'on fond un alliage.

8° L'alliage de cuivre et d'arsenic donne un produit gris éclatant nommé *cuivre blanc* ou *tombac* fusible vers 800°. Le cuivre avec l'antimoine donne des alliages cassants, violets (Régales de Vénus). Des traces de phosphore et de silicium augmentent la résistance à la rupture. L'oxyde de cuivre dissous dans le cuivre fondu donne des cuivres rosettes de belle couleur rouge.

**Constitution chimique des cuivres (méthode du P$^{r}$ Hampe).** [Voir : Hampe, *Zeit. f. anal.* Ch., XIII, 188.]

La méthode est basée : 1° sur la propriété de l'acide nitrique de dissoudre le cuivre et ses sels et pas les antimoniates (Cu, Pb, Bi, Fe, Co, Ni), ni l'acide

antimonique produit par l'acide nitrique sur l'antimoine, mais cet acide est extrait par l'acide chlorhydrique additionné d'acide tartrique. On enlève l'or au résidu des antimoniates par l'eau de chlore.

2° Sur la propriété de l'azotate d'argent de dissoudre le cuivre et pas ses combinaisons; mais il dissout aussi du nickel, du cobalt et de l'arsenic. On a donc le moyen de connaître les proportions de cuivre à l'état métallique, à l'état oxydé, et à l'état d'antimoniate. Le soufre se trouve dans le cuivre à l'état d'anhydride sulfureux dissous dans le métal qui dissout aussi de l'oxygène libre en plus qu'il s'y combine.

**Structure moléculaire des cuivres.** — M. Weiss, à qui j'emprunte les meilleurs documents sur la métallurgie du cuivre, a observé une structure cellulaire très nette en attaquant une barre de cuivre, par le nitrate d'argent qui, à la surface, enlevait le cuivre, laissant les cloisons formées par des combinaisons de cuivre dures et mauvaises conductrices pour l'électricité.

En général, un alliage est plus mauvais conducteur que le moins conducteur des métaux qui le forment. Cela est frappant pour les alliages d'or et d'argent.

*Dans ses expériences*, *M. Guillemin* (inventeur du métal Roma, bronze au manganèse), polit l'échantillon, puis il l'attaque par un bain d'acide sulfurique au dixième; le bain est traversé par le courant d'une pile de Daniell. Deux paniers de platine superposés sont distants de 20 millimètres. Dans l'inférieur, on met l'échantillon (pôle + ). Dans le supérieur, on ne met rien (pôle — ). On attaque une ou deux minutes pour les laitons, trois à quatre minutes pour les bronzes. On lave l'échantillon dont la surface polie était dirigée vers le panier (pôle —) avec de l'eau puis avec de l'alcool. Puis on frotte avec une peau de chamois enduite de rouge d'Angleterre. Ensuite, on regarde avec le miscroscope (Nachet). L'aspect est caractéristique selon que le cuivre était bien affiné, ou imparfaitement, ou phosphoreux, ou contenait des éléments étrangers (Zn, ou Sn, ou Ph, ou Pb, ou Mn ou Al), ou les uns et les autres en proportions variables, ou que l'on était en présence des alliages blancs « antifriction » (Cu + Sn + Pb + Sb). On peut même voir si le cuivre examiné a subi des opérations mécaniques à froid ou à chaud, etc. On a un renseignement complet.

## PRINCIPES DE LA MÉTALLURGIE DU CUIVRE

On dit que les minerais sont purs lorsqu'ils ne contiennent pas d'autres métaux que le cuivre, le fer et le zinc. Par voie sèche il est inutile de traiter un minerai contenant moins de 3 p. 100 de cuivre, et par voie humide un minerai qui en renferme moins de 1,5 p. 100. Ordinairement le cuivre varie de 6 à 8 p. 100.

On met à profit l'affinité du cuivre pour le soufre qui fait que lorsque l'on fond le minerai, le cuivre reste avec le soufre, tandis que les autres métaux passent dans la scorie, à la condition que l'on ait grillé d'abord le minerai pour oxyder les autres métaux et pour brûler l'excès de soufre qui aurait l'inconvénient de donner avec ces métaux des sulfures qui resteraient avec le sulfure de cuivre.

Donc le traitement consiste en un grillage suivi d'une fusion qui donne une masse, « *matte bronze* », qui contient 25 p. 100 du cuivre sous forme de $Cu^2S$. Si le grillage a trop duré, il n'y a plus assez de soufre et le cuivre passe dans la scorie.

Un nouveau grillage suivi d'une fusion de la matte bronze donne un cuivre impur dit « *cuivre noir* », qu'on soumet à une fusion oxydante ou à une purification électrolytique pour avoir le *cuivre brut*.

Le grillage n'est pas utile pour les minerais oxydés. Pour faire la matte bronze puis le cuivre noir, on prend un four à cuve (méthode allemande) ou à réverbère (méthode anglaise).

M. Manhès, ingénieur de Lyon, passe de la matte bronze au cuivre brut en une seule opération, en se servant du procédé Bessemer.

Voyons le détail de chaque opération.

## Grillage.

L'arsenic et l'antimoine se volatilisent après plusieurs grillages et fusions. Le soufre donne du gaz sulfureux qui ravage toute la végétation, et qui est nuisible pour les hommes, car il contient de l'acide arsénieux, à moins qu'on ne puisse le transformer en acide sulfurique. Il donne aussi des sulfates de plomb, de zinc, de fer et de cuivre, mais on ne brûle pas tout pour qu'à la fusion presque tout le cuivre devienne sous-sulfure : $Cu^2S$.

**Grillage en tas.** — Ce grillage est très économique et revient à un franc par tonne. La perte en cuivre ne dépasse pas 1/10. Il dure de quatre à six mois.

On fait des aires pavées, ou damées d'une manière quelconque, on y dépose le minerai en tas hémisphériques ou rectangulaires. On allume avec un peu de bois ; la combustion se continue par le soufre. On opère sur deux mille tonnes. On réserve des cheminées pour le départ des gaz et pour le tirage.

Voici ce qui se passe dans un morceau de minerai :

L'air arrive par la surface et y brûle le soufre et le fer. Sous l'action de la chaleur le soufre du noyau distille et transforme l'oxyde de cuivre produit en sulfure de cuivre (à cause de l'affinité du soufre pour le cuivre). Ce sulfure de cuivre fusible se concentre vers le centre du noyau. De telle sorte que, si on arrête l'opération, on obtient simplement un minerai en morceaux dont le centre est un minerai de cuivre enrichi et la surface de l'oxyde de fer plus ou moins souillé d'oxyde de cuivre. Avec un minerai à 3 ou 4 p. 100 de cuivre on arrive à en avoir un de 15 à 20 p. 100 de cuivre. Ce procédé d'enrichissement est employé à Agordo près Venise et dans quelques mines allemandes. Ordinairement (Rio-Tinto) il ne reste qu'à enlever l'excès du soufre nécessaire, pour avoir le sulfure $Cu^2S$.

On renouvelle les grillages avec les minerais et avec les mattes. On dit alors que l'on *grille les mattes à plusieurs feux*.

**Grillage en stalles.** — Il a sur le précédent l'avantage de permettre de recueillir le soufre fondu qui s'écoule par des rigoles de la sole et du mur latéral (20 à 30 p. 100 du soufre sont recueillis ainsi), mais le gaz sulfureux très dilué ne peut pas non plus servir, et les frais sont plus grands (2 francs par tonne).

(Bois = 0,75 ; — main-d'œuvre, 1er feu = 0,50; — 2e feu = 0,60; — frais accessoires = 0,15. — En tout 2 francs.)

Les stalles sont des murs de 1m,60 d'épaisseur, contenant dans l'épaisseur des rigoles et des chambres à condensation du soufre. Les stalles peuvent avoir à Agordo 17m,30 sur 4m,30 et 2m,50 de haut. On peut les couvrir d'un toit qui envoie tous les gaz dans une cheminée. En Amérique, chaque stalle donne deux tonnes grillées en vingt-quatre heures.

**Grillage au four à cuve.** — On les appelle des *kilns*.

Le type souvent employé est celui du Mansfeld (simple four à cuve de 1m,25 sur 1m,50 et 3 mètres de haut). Il ne faut pas fondre, mais il faut qu'à 1 mètre au-dessus de la sole, le minerai soit aggloméré. On accole 20 kilns sur deux rangées et on envoie leur gaz sulfureux dans des chambres de plomb : chaque kiln reçoit 10 tonnes de minerai.

Pour le menu, on le brûle dans des fours analogues à celui de Ollivier et Perret pour brûler $FeS^2$. Pour le fin, on prend le four Gerstenhofer en envoyant le gaz sulfureux produit se débarrasser de ses poussières dans une chambre de condensation avant d'aller dans les chambres de plomb.

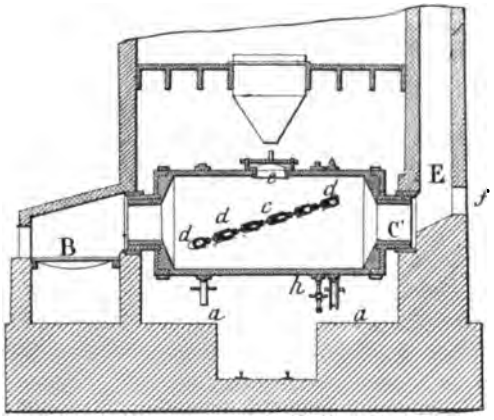



Fig. 221. — Four rotatoire Brückner pour le grillage des minerais de cuivre (d'après Weiss).

**Grillage au four rotatoire.** — Pour mieux griller on est obligé souvent de faire râbler à main d'homme ; c'est cher. Alors on a inventé les fours tournants, four Smith et four Brückner, qui donnent des résultats comparables : 10 tonnes brûlées en vingt-quatre heures pour 12 à 15 francs de charbon.

Le four Smith est un long cylindre en tôle doublé de briques réfractaires, de 8 mètres de long, de 1 mètre de large, qui tourne autour de son axe, et reçoit les gaz d'un foyer. Le four Brückner (employé au Colorado et à Chicago) a 4 mètres de long, 2 mètres de large, et contient des plaques raclantes de tôle revêtues d'argile réfractaire (fig. 221).

**Grillage au réverbère.** — Toujours plus onéreux que les précédents, mais le résultat est bon, si les gaz chauds venant de « la chauffe » et après avoir passé dans « le laboratoire » passent ensuite sur une sole où ils échauffent le minerai avant qu'on le fasse tomber dans « le laboratoire ».

## Fabrication de la matte bronze.

C'est la fusion réductrice qui donne d'une part une scorie silicatée, de l'autre une matte de sulfure qui contient presque tout le cuivre avec du fer, un peu

de zinc, de l'arsenic, de l'antimoine et du bismuth. On peut prendre le four à cuve (méthode allemande) ou le four à réverbère (méthode anglaise). Dans les fours nouveaux on prend plutôt des fours à cuve.

**1° Fabrication avec le four à cuve.** — On entasse le minerai et le combustible mélangés, d'où bonne utilisation de la chaleur et réduction énergique.

Voici ce qui se passe :

$$\begin{cases} 2\,CuSO^4 + 3\,C = Cu^2S + SO^2 + 3\,CO^2 \\ 2\,CuO + 2\,FeS + SiO^2 + C = Cu^2S + FeS + SiO^3Fe + CO. \end{cases}$$

La couche la plus élevée est le siège de la réduction des sulfates en gaz sulfureux et en oxydes et de la réduction des arséniates et antimoniates en acides arsénieux et oxyde d'antimoine qui, avec l'oxyde de bismuth, se transforment en sulfures correspondants et restent dans la matte. Si le soufre n'est pas assez abondant, il passe dans la scorie mais y entraîne le cuivre.

Plus bas encore, à l'endroit où la température croît, le sulfure de fer et l'oxyde de cuivre donnent du sulfure de cuivre et de l'oxyde de fer.

Le sulfure $Cu^2S$ passe dans la matte et se combine avec du sulfure de fer inaltéré; et l'oxyde de fer, avec la silice de la gangue, donne le silicate de la scorie légère. On cherche à avoir une matte contenant 20 à 30 p. 100 de son poids de cuivre.

Si on élève trop la température, l'oxyde de fer est réduit par le charbon et donne du fer qui produit des masses peu fusibles appelées *loups*.

L'oxyde de zinc partiellement réduit se volatilise et se dépose sur les parois hautes du four en se combinant avec de l'oxygène et du soufre pour donner ces poussières appelées *cadmies* dont on retire le zinc.

Les fours à cuve ont été perfectionnés pour cette opération par les Américains qui les ont rendus pour la hauteur et le reste semblables à ceux qui servent à faire la fonte.

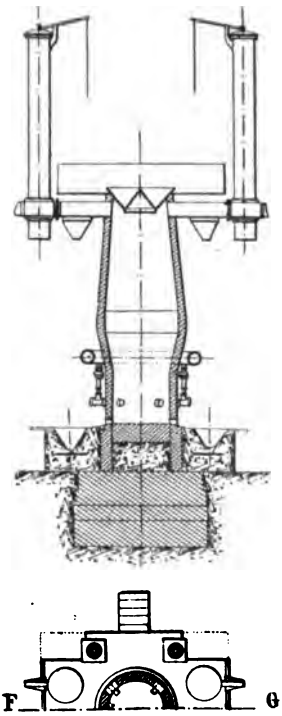



Fig. 222. — Four à cuve à avant-creuset pour la fusion des minerais de cuivre, type de Mansfeld (d'après Weiss).

**Fabrication dans le Mansfeld.** — C'est la plus importante en Europe. Elle est bien dirigée. On fait le chauffage au coke. On prend un four à cuve tel que la matte fondue tombe dans le creuset et que la scorie s'écoule par une ouverture placée au-dessus du creuset comme dans les fours à cuve ordinaires, ou bien en dehors de ce four de manière que la matte et la scorie s'y déversent mais s'y classent par ordre de densité (fig. 222).

Les tuyères insufflent l'air à 80 centimètres au-dessus de la sole du creuset sous une pression de 1 mètre à $1^m,50$ d'eau.

Cet air est à 150° parce qu'il est échauffé par les gaz qui sortent du four à + 300°.

On grille d'abord les minerais bitumineux en tas rectangulaires de 3 mètres à 5 mètres de haut (opération qui leur fait perdre 10 à 12 p. 100 de leur poids), puis on les met dans les fours à cuve sans fondant.

Le poids de la matte $= \frac{6}{100}$ du minerai traité. Elle renferme de 30 à 44 p. 100 de cuivre. La scorie renferme toujours 2/1000 de cuivre. Il n'y a pas de gaz sulfureux à cause de la perfection du grillage préalable.

On traite 160 tonnes par jour dans la cuve à creuset intérieur en consommant 180 kilogrammes de coke par tonne. Avec le creuset extérieur (avant-creuset), on ne traite que 100 tonnes, mais les corps ferrugineux ne s'opposent pas à la fusion, parce qu'ils s'écoulent à leur tour.

**Fours à cuve américains.** — Les fours précédents exigent une grande dépense de matières réfractaires. Les Américains les ont remplacés par deux espèces de fours : les *water-jacket* et les *fours rectangulaires* en briques. Les premiers sont en fer à double paroi dans laquelle circule de l'eau de bas en haut (6 m. c. par heure). La cuve est à section elliptique pour permettre à l'air de 10 tuyères placées à 25 centimètres au-dessus du fond de pénétrer la masse. Le fond est en argile ou en minerais sulfurés agglomérés par la chaleur. Le creuset est un avant-creuset monté sur roues et métallique. Le four a $1^m,20$ de diamètre minimum. La hauteur varie de 3 mètres à 5 mètres. On peut faire passer, en vingt-quatre heures, 60 à 65 tonnes de minerai. A Copperqueen on a construit un four pour 115 tonnes en vingt-quatre heures. Quelquefois le creuset n'est pas un avant-creuset, alors il est métallique, mais de plus à cirlation d'eau (système Fraser et Chalmers à Chicago). Consommation, 20 p. 100 de coke.

Les *fours rectangulaires en briques* doivent être employés quand le minerai est siliceux et qu'il faudrait élever la température au point où elle détériorerait le water-jacket métallique. La Compagnie d'Oxford à New-Jersey prend des fours de largeur de 3 mètres à l'extérieur et de $5^m,80$ de long dont les murs ont 50 centimètres d'épaisseur ; 14 tuyères de 5 centimètres de section débouchent à 20 centimètres au-dessus du fond. On verse les substances par des ouvertures à 3 mètres au-dessus du fond.

On dépense 15 kilogrammes de coke pour 100 kilogrammes de minerai.

L'avant-creuset communique par un conduit avec la cuve du côté où le fond de cette cuve (en pisé réfractaire) est un peu incliné. Il a $1^m,30$ de côté et est divisé en deux compartiments communiquant par le bas de manière que le petit ne s'emplisse que de la matte qui se dépose au fond du plus grand à la surface duquel la scorie s'accumule. Le four bien conduit fait 100 tonnes de minerai par jour et dure sans s'arrêter *neuf mois à un an*.

**2° Fabrication de la matte bronze avec le four à réverbère.** — Elle est pratiquée en Angleterre. L'action réductrice est ici moins forte. L'oxyde de fer n'est pas réduit et les scories, étant moins fluides, entraînent mécaniquement des grenailles de la matte (c'est-à-dire du cuivre).

*Fabrication de la matte bronze à Swansea.* — On mélange les minerais de cuivre les plus différents (pyrites, cuivre gris, oxydes, silicates, carbonates et scories riches obtenues précédemment), de manière à avoir une masse à

8 p. 100 de cuivre. On grille rapidement d'abord dans un petit four à réverbère. La sole est en sable quartzeux. On fait tomber par une trémie le minerai, on l'étale avec un râble, on ferme les portes et on active le feu. Après cinq heures, la charge est fondue ; on brasse, on écume la scorie, on recharge le fourneau. Enfin, quand la sole est couverte de matte bronze (*coarse-metal*), on coule par un trou de coulée et on fait tomber dans l'eau pour granuler.

Chaque charge pèse 1 300 kilogrammes ; on obtient 300 kilogrammes de matte, qui retient 30 à 35 p. 100 de cuivre. Le travail est pénible.

Il faut 800 kilogrammes de houille par tonne; donc, très mauvaise utilisation de la chaleur, ce qui est moins important à Swansea, où le combustible est très peu cher. Les fours à réverbère n'ont qu'un avantage sur ceux à cuve, c'est de faire partir l'arsenic et l'antimoine à l'état de sulfures volatils.

Au Colorado, on a construit un grand four à réverbère pour 7 à 8 tonnes à la fois et 30 tonnes par vingt-quatre heures.

La dépense est de 300 kilogrammes de charbon par tonne.

*Traitement des minerais de cuivre dans les fours à naphte.* — A Kedalek (Caucase), l'usine Siemens utilise le naphte, abondant dans le pays. Le minerai est là un sulfure à 10 p. 100 de cuivre. On grille en tas ou en kilns. On fond en partie dans des fours à cuve au charbon, en partie dans des fours ronds au naphte injecté au moyen de vapeur. Les flammes de naphte sont lancées obliquement afin de ne pas buter directement sur les parois du grand four rond qui serait brûlé. Les tuyères sont au-dessous des deux tubes injecteurs à naphte. Les gaz sortent par un conduit incliné et vont à une cheminée après avoir servi (ils sont très chauds) au grillage des minerais (Voir fig. 85).

Dans le conduit incliné, on a mis le menu minerai à griller. On le retire de là et on le jette dans le grand four où il fond avec le reste. Si on le poussait directement du conduit dans le four, il fondrait avant d'y arriver, en s'approchant du four et avant d'être mélangé au reste de la charge. Par vingt-quatre heures, on charge 38 tonnes de minerai avec 2 tonnes de minerai de fer, ce qui facilite la scorification.

Pour un travail de douze heures, il faut 4 hommes pour le grillage avec un maître et 3 ouvriers pour la conduite du four. On a une matte à 22-25 p. 100 de cuivre pour un minerai à 7 p. 100. Le prix de la matte (en comptant le prix du minerai qui est de 30 francs) est de 125 francs la tonne.

## Transformation de la matte bronze en cuivre noir.

On distingue trois modes qui sont : 1° fabrication par la méthode continentale; 2° fabrication au réverbère à Swansea, au Mansfeld et à Atvidaberg (Suède) ; 3° par le procédé Bessemer.

1° **Méthode continentale** (ou du four à cuve). — Le four à cuve, qui était meilleur pour la fabrication de la matte, est moins bon pour celle du cuivre noir parce que l'arsenic et l'antimoine restent plus dans le minerai qu'avec le four à réverbère. Aussi, pour faire le cuivre noir, la méthode du four à cuve reste dans les vieilles installations comme à Bogoslovsk (Oural).

Le procédé consiste en grillages et fontes réductrices répétées, ce qui donne

du cuivre noir et un composé sulfuré contenant 60 p. 100 de cuivre et appelé matte blanche que l'on reprend et que l'on traite comme on a traité la matte bronze. Si on voulait faire une seule fonte réductrice, on arriverait aussi à réduire les composés du fer, mais on aurait du fer métallique qui donnerait des loups et empêcherait la suite de l'opération. On ajoute à la matte grillée de la silice qui donne un silicate acide de fer qui enlève tout le fer dans la scorie (laquelle retient aussi 2 à 4 p. 100 de cuivre).

Pour une tonne de matte (à Bogoslovsk) on prend 400 kilogrammes de charbon; les frais de fusion sont de 125 francs par tonne.

2° **Fabrication du cuivre noir au réverbère.** — On grille la matte bronze partiellement en laissant du soufre pour que le cuivre à peu près seul reste sulfuré, puis on fait une fonte de concentration qui produit une nouvelle matte dite *matte blanche* qui se rapproche du $Cu^2S$ (en réalité, elle contient 75 p. 100 de cuivre + 8 à 10 p. 100 de fer). Le zinc, l'étain et le cobalt sont dans la scorie et le nickel et le plomb dans la matte blanche.

Alors on grille cette matte blanche à mort, c'est-à-dire jusqu'à n'avoir plus de soufre; puis on fond pour décomposer l'oxyde de cuivre et scorifier le fer. Il reste du cuivre métallique et 2 ou 3 centièmes d'éléments étrangers, surtout du soufre et du fer.

**Fabrication du cuivre noir à Swansea.** — Elle se fait en deux fois : 1° grillage et fonte de concentration ; 2° grillage et fonte de la matte blanche.

1° *Grillage et fonte de concentration.* — Le grillage des mattes bronze se fait dans des fours à réverbère dont la sole a 15 à 20 mètres carrés et reçoit 4500 kilogrammes de matte en grenaille en couche de 20 centimètres chauffée d'abord au rouge sombre puis au rouge avec 400 à 500 kilogrammes de charbon par 1 000 kilogrammes de matte. On râble souvent ; c'est un travail fatigant (vingt-quatre heures).

La fusion se fait dans des fours dont la sole est un peu concave. On chauffe fortement trois heures. On coule le tout, matte blanche et scories, dans des canaux en sable. On râble avant de couler. Après refroidissement, on sépare la scorie de la matte à coups de marteau. On opère sur 3 000 kilogrammes de matte bronze avec quelque matières siliceuses et 900 kilogrammes de charbon, soit 300 kilogrammes par 1 000 kilogrammes de matte.

La matte blanche produite contient 75 à 80 p. 100 de cuivre. Au Mansfeld, on opère de même à quelques légères différences près dans la dimension des fours. La sole des fours se métallise au point qu'on est obligé de la faire sauter à la dynamite lorsque l'on veut remplacer le four. M. Weiss a vu une sole contenant 15 kilogrammes d'or et 200 kilogrammes d'argent.

2° *Grillage et fonte de la matte blanche.*— On grille d'abord dans un four à réverbère en laissant les ouvertures du four ouvertes ainsi que les deux canaux qui traversent la voûte du four ; d'où oxydation qui élimine beaucoup de soufre. On opère avec 4 000 kilogrammes de matte blanche coulée en pains de 150 kilogrammes qui doivent fondre goutte à goutte. On écume la scorie. Cette partie dure cinq à six heures et se termine lorsque le bain se couvre de croûtes d'oxyde de cuivre.

Puis, on ferme les ouvertures, on pousse la température ; c'est la réduction de l'oxyde par le sulfure de cuivre. D'où production de gaz sulfureux qui s'échappe et production de cuivre à 98 p. 100 qui reste et que l'on coule (dix-huit à vingt-quatre heures). Les scories renferment 15 à 20 p. 100 de cuivre.

On consomme 600 kilogrammes de charbon par tonne.

*Traitement des mattes impures.* — Le traitement des fours à réverbère se prête au traitement des mattes impures. On multiplie les fontes. On fait d'abord des mattes bleues à 60 p. 100 de cuivre et on ajoute des minerais sulfurés dont le soufre entraîne *l'arsenic et l'antimoine.* La matte bleue grillée avec du sulfure $FeS^2$ donne *après fusion* une matte rouge à 80 p. 100 que l'on grille à mort puis qu'on fond pour avoir du cuivre noir. On peut s'arranger pour avoir une matte renfermant, en plus de la matte blanche pure, un excès de cuivre qui entraîne les impuretés et que l'on peut séparer de cette matte blanche avant de la transformer en cuivre noir. Il faut griller fortement la matte intermédiaire pour que ce résultat se produise au moment où on la fera fondre.

**Fabrication à Atvidaberg (Suède).** — Elle ne se distingue de celle de Swansea que parce que le combustile entassé sous une grande épaisseur donne de l'oxyde de carbone par réduction de l'acide carbonique par le charbon qui en brûlant donne beaucoup de chaleur, et se distingue encore du procédé précédent par ses récupérateurs (gazogènes système Siemens) tels que les gaz chauds qui sortent du foyer amènent à l'incandescence des chambres de briques par lesquelles passeront ensuite en sens inverse les gaz combustibles et l'air froid venus du dehors. Un jeu alternatif des gaz dans les chambres de récupération permet ainsi d'opérer sans arrêt, en dirigeant successivement les gaz sortants et les gaz entrants dans ces chambres de briques.

3° **Traitement de la matte bronze par le procédé Bessemer.** — Les méthodes précédentes dépensent trop de combustible.

Le procédé Bessemer consiste, comme on le sait, à oxyder dans une fonte impure les produits autres et plus oxydables que le fer; ce sont : le silicium, le manganèse et le carbone. Pour les mattes de cuivre, il faut par le même procédé enlever le soufre et le fer; c'est plus difficile parce qu'ils sont plus abondants (80 p. 100 au lieu de 9 à 10 p. 100) et qu'ils dégagent moins de chaleur en se combinant avec l'oxygène ; alors, il est difficile d'entretenir la température élevée dans l'appareil (2000 calories au lieu de 8000 calories environ).

Aussi, les essais de Holway furent infructueux (Holway, en Angleterre). M. Manhès (Pierre) de Lyon a réussi à Vedenès (Vaucluse) et à Eguilles (près Avignon). Il fallait que les tuyères ne débouchassent pas tout au bas de l'appareil, parce que le cuivre y coulait, s'y solidifiait et les bouchait. Il fallait que le vent pénétrât toujours dans la matte et non dans les scories formées par l'oxyde de fer et la silice de la garniture argileuse du Bessemer. Il fallait éviter l'encombrement des scories très abondantes puisqu'une matte ne contient que 20 à 25 p. 100 de cuivre. Tout cela fut réalisé avec succès par M. Manhès avec un convertisseur cylindrique mobile autour de son axe horizontal. La boîte à vent est parallèle aux génératrices et, en inclinant l'axe

du cylindre, on fait arriver le vent à la partie que l'on veut du mélange. On chauffe d'abord la cornue au rouge, puis on y verse la matte liquide venant d'un four à cuve et on fait arriver le vent sous une pression de 25 à 30 centimètres de mercure. Il se dégage des vapeurs jaunes, puis vertes. Cela demande quinze à vingt minutes. Après quoi on coule les scories sur le sol de l'usine et le cuivre dans des lingotières en fonte.

Le cuivre coulé est à 98,5 à 98,8 p. 100.

On fait vingt opérations avec la même cornue ; puis, il faut refaire tout le garnissage.

Toutes les impuretés sont éliminées *sauf le nickel et le bismuth* ; mais leur présence n'est pas fréquente. On peut traiter ainsi les vieux bronzes, laitons, etc.

On dépense 5 tonnes de houille par tonne de cuivre marchand et les frais de fabrication sont de 150 francs par tonne de cuivre ; à Swansea, il faudrait dépenser 15 tonnes coûtant 350 francs de frais. Sitôt après une seule fonte pour matte, on fait le Bessemer ; avec les procédés précédents il faut six ou huit opérations tour à tour oxydantes puis réductrices. Ce procédé français a déjà eu du succès aux États-Unis, au Chili et en Espagne.

## Affinage du cuivre brut.

Avec le cuivre obtenu par les procédés précédents, il reste quelques impuretés. Il faut oxyder (affinage) pour faire partir le fer et l'étain en scories, puis oxyder pour produire l'oxyde $Cu^2O$ qui, avec le soufre, l'arsenic, l'antimoine, le nickel, le cobalt et le plomb, donnera une *scorie basique* qui s'éliminera. Sans cette opération, ces derniers éléments à l'état de traces et même oxydés ne sortiraient pas du cuivre.

On a ainsi un cuivre rose à cause du sous-oxyde $Cu^2O$ qui y reste ; c'est le *cuivre rosette*.

Il faut alors réduire (raffinage) pour réduire l'oxyde $Cu^2O$ et avoir enfin le cuivre marchand.

La première opération (affinage) se fait sur la sole d'un four à réverbère (Siemens ou non) avec brassage ; pour fondre 10 tonnes on met quinze à vingt heures, puis on coule la scorie.

La seconde (raffinage) se fait dans le même four sans déplacer le cuivre rosette, mais en fermant les entrées d'air, en jetant un peu de charbon de bois sur le cuivre et en y plongeant une perche de bois vert. Cette opération s'appelle le *poling* en Angleterre. On essaye toutes les deux ou trois minutes le cuivre en lingots de 4 à 5 centimètres ; on le coule lorsqu'il n'est plus boursouflé, mais solide et soyeux, dans des moules en cuivre.

L'ensemble des deux opérations coûte 30 francs par tonne.

L'avantage des fours Siemens dans cette opération n'est pas seulement la récupération de la chaleur, mais la sole calcaire (au lieu de siliceuse). C'est ce qui se fait dans le four Martin pour l'acier. Les scories sont alors telles qu'elles absorbent l'arsenic et l'antimoine, ce qui permet aussi de griller moins longtemps le minerai.

**Affinage électrolytique.** — C'est le procédé qui donne le cuivre le plus conducteur et le plus pur : de plus, il permet de recueillir tout l'or et tout l'argent parce que ceux-ci se déposent dans les boues du fond des cuves pendant l'électrolyse.

Le pôle + (anode) est formé par une plaque de *cuivre noir* (cuivre impur), le pôle — (cathode) par une plaque de cuivre pur. Le bain est formé par une solution de sulfate de cuivre.

Le courant décompose le sulfate, donne du cuivre qui va sur la cathode (8 millimètres d'épaisseur se déposent à l'heure ; il ne faut pas aller plus vite). Le radical $SO^4$ se porte sur le cuivre noir qu'il dissout, de sorte que le travail dépensé pour séparer $SO^4$ et Cu par le courant est produit par la combinaison de $SO^4$ avec le Cu du cuivre noir. Toute l'énergie du courant est donc dépensée à vaincre la résistance des bains que l'on peut rendre petite en rapprochant les lames à quelques centimètres l'une de l'autre ; ce qui coûte cher, c'est l'installation et la valeur du poids de cuivre immobilisé dans les cuves.

Le cathode a 1 millimètre d'épaisseur ; l'anode a 1 centimètre d'épaisseur.

A la longue les bains contiennent un peu de sulfate de fer provenant du cuivre noir de l'anode. On le sépare par cristallisation du sulfate de cuivre. On prend des machines Gramme ou Siemens qui alimentent vingt à trente bains couplés en tension.

Les bains sont en bois doublés en plomb, tous au même niveau et communiquent par la partie inférieure. Les bains sont surmontés chacun de deux cadres en cuivre isolés l'un de l'autre. Les pôles de la machine sont en rapport avec les cadres des bains extrêmes et le cadre positif d'un bain communique avec le cadre négatif du suivant par une lame de cuivre.

La dépense est de 200 francs par tonne de cuivre ainsi affiné, mais on recueille l'argent et l'or, et le cuivre a une plus-value pour les usages électriques.

**Traitement des minerais de cuivre natif du lac Supérieur.** — Ici, il n'y a qu'une seule opération correspondant à l'ensemble de l'affinage et du raffinage chimiques dans le four à réverbère. On chauffe avec de l'anthracite, et on souffle de l'air préalablement chauffé en circulant dans des canaux en briques ménagés dans la maçonnerie du pont du four. Chaque four reçoit 10 tonnes. On charge d'abord le menu, puis les gros morceaux, puis les scories nécessaires à l'affinage. La masse fond. Après six heures, on enlève les scories formées. On oxyde ainsi jusqu'à ce qu'une prise d'essai donne le cuivre présentant la cassure à gros grains, puis on arrête le vent. On ajoute du charbon de bois et la perche de bois vert pour réduire. On pêche le cuivre dans des poches en fer garnies d'argile. Le cuivre est à 99,50, 99,60 et 99,70 p. 100. Il est très estimé dans le commerce.

## Traitement des minerais par voie humide.

Ce traitement s'applique aux minerais contenant moins de 3 p. 100 de cuivre et il fournit 40 p. 100 du cuivre extrait dans le monde.

Les minerais à gangue quartzeuse sont ici avantageux, parce que l'acide

n'a pas d'action sur la gangue. Avec les gangues caclcaires il faut beaouup d'acide puisqu'il dissout alors la gangue. Si le minerai est un carbonate, un arséniate, un silicate de cuivre, on l'attaque tout de suite par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique dilués; s'il est un sulfure, on le *grille* pour en faire un sulfate, ou bien on le grille avec du chlorure de sodium pour en faire un chlorure. Puis, on lessive et on précipite par le fer. On a ainsi le cuivre précipité ou cément. On le raffine au four à réverbère.

**Procédé de Rio-Tinto.** — On grille en tas à l'air libre. Le minerai grillé est placé sur le fond incliné et formé de planches percées par endroits de grands bassins de maçonnerie. Les bassins ont 30 mètres de longueur, 10 mètres de largeur et $1^m,50$ de profondeur. On lessive. Les liquides s'écoulent sous le faux fond de planches et vont dans des canaux de maçonnerie de 600 mètres de longueur où se trouvent des saumons de fer ou des ferrailles qui précipitent le cuivre.

Les liquides ne contenant presque plus de cuivre sont renvoyés comme liquides de lessivage dans les bassins spéciaux.

La partie du minerai grillé qui n'a pas été dissoute est mélangée à des menus de minerais, mise en tas de 3 à 4 mètres (canaux réservés pour l'air). La masse s'échauffe. Après deux mois, on lessive de nouveau cette masse, et on recommence ainsi pendant deux ans. Alors, la masse est épuisée tout à fait.

Il faut 1700 kilogrammes de fer pour 1000 kilogrammes de cuivre précipité qui est impur (52 p. 100 de cuivre environ).

Le traitement d'une tonne de minerai coûte 7 fr. 70. On a voulu précipiter le cuivre par $H^2S$ (pour éviter le fer). On faisait $H^2S$ par la réaction de la vapeur d'eau sur le gaz sulfureux en présence du charbon au rouge. On obtenait un cuivre impur.

**Procédé Doetsch.** — On mélange du minerai, du chlorure de sodium et du sulfate de fer et on arrose le tout mis en tas de 4 mètres de haut sur 15 mètres de long et de large. Le minerai doit être en morceaux plus petits que 1 centimètre cube. Alors le sel marin avec le sulfate de fer en présence de l'eau et de l'air donne du sulfate de soude et du chlorure ferrique, et on a :

$$2\,CuS + Fe^2Cl^6 = 2\,FeCl^2 + Cu^2Cl^2 + S^2$$
$$Cu^2S + 2\,Fe^2Cl^6 = 4\,FeCl^2 + 2\,CuCl^2 + S.$$

La liqueur entraîne les sels de cuivre et de fer.

Si on la fait passer sur des morceaux de fer on a les réactions suivantes :

$$Cu^2Cl^2 + Fe = 2\,Cu + FeCl^2$$
$$CuCl^2 + Fe = Cu + FeCl^2.$$

Il faut 1100 kilogrammes de fer en morceaux pour 1000 kilogrammes de cuivre à 85 p. 100.

Les eaux de lavages contiennent $FeCl^2$ qu'on transforme en $Fe^2Cl^6$ en les faisant tomber sur des tours remplies de coke au travers desquelles monte un

courant de chlore produit par la réaction suivante réalisée en présence d'un excès d'air dans un four à réverbère :

$$2SO^4Fe + 4NaCl + 3O = Fe^2O^3 + 2SO^4Na^2 + 4Cl.$$

Ce procédé évite le grillage qui produit le gaz sulfureux nuisible aux végétaux. Le prix du cuivre de cément ainsi fait atteint 292 francs.

**Procédé Hunt et Douglass.** — On grille le minerai juste assez pour que le sulfate de cuivre soit transformé en oxyde CuO et pas trop pour que cet oxyde soit bien attaquable. Alors, on lave avec une solution de chlorure ferreux produit par 120$^k$ NaCl + 280$^k$ $SO^4Fe$ + Q.S. $H^2O$ pour faire 1 mètre cube de solution, et on chauffe à 70°.

Le minerai et cette solution sont mis dans des tonneaux pendant trois ou quatre jours :

$$3CuO + 2FeCl^2 = Fe^2O^3 + CuCl^2 + Cu^2Cl^2.$$

La liqueur passe sur des grenailles de cuivre :

$$CuCl^2 + Cu = Cu^2Cl^2;$$

puis sur du fer :

$$Cu^2Cl^2 + Fe = FeCl^2 + Cu^2,$$

En théorie il ne faut que 440$^k$,16 de fer pour 1000 kilogrammes de cuivre. Pratiquement il faut 700 kilogrammes ; c'est mieux à ce point de vue que les précédents. Pour éviter la précipitation d'un oxychlorure de fer, on ajoute un excès de chlorure de sodium. L'argent, s'il y en a, reste dissous à l'état de chlorure parce que le chlorure cuivrique transforme l'argent et son sulfure en chlorure soluble dans la dissolution de sel. On précipite l'argent par la grenaille de cuivre avant le traitement par le fer.

**Traitement des minerais par un grillage chlorurant.** — On le fait dans des fours de Gibbs, à sole tournante, en tôle garnie de terre réfractaire avec des agitateurs en fer forgé. Ce four a 5 mètres de diamètre et un foyer latéral. On prend aussi le four Brückner, cylindre tournant autour de son axe horizontal. On opère sur 5 tonnes et cela dure dix heures. L'opération est faite à 600° ; elle est exprimée par l'équation :

$$2NaCl + 4O + CuS + 2CuO = SO^4Na^2 + CuCl^2 + 2CuO.$$

Avec le four de Gibbs, on pousse la charge grillée avec une grille formée de barreaux de fer verticaux.

Les gaz du grillage sont les gaz sulfureux et chlorhydrique. On les condense avec une tour à coke arrosé d'eau. Ces eaux servent au lessivage après l'eau qui vient des bassins de cémentation et avant le lavage à l'eau pure.

**Traitement électrolytique des minerais de cuivre.** — Les procédés précédents ne donnent pas un cuivre très pur. Il faut le raffiner. C'est cher. Becquerel (1836) réussit à retirer le cuivre des cuivres argentifères. Mais c'est en 1871, à l'éclosion des machines électro-dynamiques, que l'électricité

fut assez bon marché pour être employée en métallurgie. Mais il est plus difficile de l'employer directement avec les minerais que pour affiner des cuivres impurs.

Dans l'affinage, l'anode en cuivre impur est attaquée par le radical $SO^4$ mis en liberté à ce pôle et il en résulte de la chaleur produite qui compense la chaleur dépensée par la séparation de ce radical avec le cuivre dans le sulfate du cuivre du bain. Si l'anode est d'une substance inattaquable par l'acide, cette compensation ne se fait plus. De plus, l'acide sulfurique attaque le cuivre déposé à la cathode et il se fait un courant en sens inverse du courant primitif. C'est le phénomène de la polarisation qui rendrait l'opération pratiquement impossible, si on ne pouvait y remédier.

En 1882, le professeur Blas de Louvain et Miest ont donné un procédé fondé sur ce que les sulfures de cuivre des minerais sulfurés agglomérés sont conducteurs de l'électricité. Alors, on électrolyse une solution de nitrate de cuivre dont l'anode est un minerai aggloméré (grains de minerai de 5 millimètres de diamètre pressés sous 100 atmosphères, puis chauffés à 600°, puis comprimés en forme de plaques). Les cathodes sont en cuivre pur. Alors, le courant décompose l'azotate $(AzO^3)^2Cu$ et $AzO^3$ attaque la plaque de minerai et dissout son cuivre pour régénérer le nitrate $(AzO^3)^2Cu$. Il y a donc ici deux causes qui font réussir : 1° parce que le sulfure de cuivre est conducteur; 2° que l'acide mis en liberté attaque l'anode. A l'anode, il se dépose du soufre provenant du sulfure attaqué, mais l'anode tombe trop vite en poussière; il faut réagglomérer ; alors le procédé devient trop cher et n'est pas encore industriel.

**Procédé Siemens.** — Cette méthode fonctionne à Martinikenfeld depuis 1891, près Berlin. Le procédé de Siemens et Halske a été imaginé en 1889. L'anode est formée de baguettes de charbon assemblées par une garniture de plomb formant cadre de $1^m,35$ sur $0^m,40$ ; ces anodes ne s'usent pas. La cathode est faite de planches de bois recouvertes d'une tôle de cuivre sur laquelle se déposera le cuivre du bain. Ce qui s'attaquera par le radical $SO^4$ mis en liberté, ce ne sera donc plus l'anode, mais le sulfate ferreux du bain qui sera transformé en sulfate ferrique. De plus, la solution de sulfate ferrique ainsi produite sera soutirée et mise en contact avec du minerai de cuivre natif ou de sulfure de cuivre qui donnera un mélange de sulfates de cuivre et de fer qu'on renverra dans la cuve pour être électrolysé, et ainsi de suite. Le cuivre se dépose à la cathode à chaque fois.

Les équations sont donc :

$$SO^4Cu + H^2O = Cu + SO^4 + H^2O;$$
$$2SO^4Fe + SO^4 = Fe^2(SO^4)^3;$$
$$(SO^4)^3Fe^2 + Cu = SO^4Cu + 2SO^4Fe;$$

ou :

$$(SO^4)^3Fe^2 + Cu^2S + 4O = 2SO^4Cu + 2SO^4Fe.$$

On peut expliquer la provenance de l'oxygène libre :
$(SO^4)^3Fe^2$ peut s'écrire :

$$3SO^3.Fe^2O^3 = 2SO^3.2FeO + SO^3 + O$$

et

$$2SO^3.2FeO + SO^3 + O + H^2O = 2(SO^4Fe) + SO^4H^2 + O \text{ libre.}$$

Pour fabriquer 1 000 kilogrammes de cuivre il faut un courant de 400 ampères et une force électromotrice de 100 volts. La machine actionnant la dynamo est de 62 chevaux.

Le lessivage des minerais par la solution de sulfate ferrique se fait dans des canaux en bois doublés de plomb de 4m,50 de longueur sur 75 centimètres de large et 1 mètre de haut. Le mélange est fait par des roues à palettes en bois mues par des axes d'acier recouverts de plomb. On chauffe le bain à 80° par de la vapeur d'eau passant dans un tuyau horizontal. L'action du sulfate ferrique sur le minerai dure vingt-quatre heures.

Pour une usine faisant 1 tonne par vingt-quatre heures, il faut dépenser en frais de construction et d'installation 214 326 francs et le prix de revient de la tonne est de 464 fr. 60; donc, c'est un procédé cher, mais bon. Si on utilise une chute d'eau au lieu d'une machine à vapeur, cette somme peut être réduite à 232 fr. 20 (Weiss, *loc. cit.*).

## MARCHÉ ET EMPLOI DU CUIVRE DANS L'INDUSTRIE

C'est à Londres que se tient la bourse des cuivres du monde. Les cours qui servent de base sont ceux :

1° Des barres du Chili;

2° Des cuivres désignés par G. M. B. (*good marchandable brands*);

3° Des cuivres désignés par G. O. B. (*good ordinary brands*).

Les cuivres vendus se rapprochent toujours assez de ces qualités. Le cours en 1894 était de 42 livres sterling (£) en moyenne par tonne anglaise ou 1 060 francs par tonne française.

En 1858, les bons cuivres se vendaient à Londres 2 500 francs la tonne. Depuis 1873, les cuivres ont toujours baissé, sauf au moment de la grande spéculation du Syndicat du cuivre (de septembre 1887 à avril 1889, et encore à partir de septembre 1888 il y avait baisse rapide).

Le Syndicat se proposait d'accaparer tout le cuivre du monde et fit monter le cuivre de 40 livres à 100 livres, en s'assurant pour plusieurs années la production des mines.

En 1888 ce syndicat possédait 178 000 tonnes de cuivre, lorsque la production du monde est de 275 370 tonnes et pouvait faire la loi.

Mais, alors, on refondit tous les objets contenant du cuivre, jusqu'aux dieux indous et japonais (le Japon fondit 300 tonnes de statues de Bouddha en bronze) pour se procurer du cuivre devenu si cher.

Le Syndicat dut acheter tous ces cuivres et bientôt la valeur de son stock s'éleva en mars 1889 à 250 000 000 francs. Il n'avait pas assez de ressources pour de pareilles réserves. Il liquida, et en un mois le cuivre passa de 78 livres à 39 livres, puis remonta à 41 livres (mai) et 50 livres (novembre).

Une autre crise fut celle de 1893. Les mines de l'Amérique, au lieu d'envoyer leurs mattes en Europe, les traitèrent elles-mêmes pour en retirer les métaux précieux qu'elles donnaient ainsi gratuitement aux fondeurs, puis

affinèrent elles-mêmes et vendirent le cuivre fin le même prix qu'on vendait en Europe le cuivre ordinaire. D'où baisse de ce dernier.

Il est impossible en Europe de vendre le cuivre fin aussi bon marché que les Américains ; c'est une situation périlleuse pour les fondeurs européens.

La France ne produit guère que 2000 tonnes de cuivre par an, mais elle travaille ou affine le cuivre venant des pays étrangers, et cela dans beaucoup d'usines, dont les principales sont :

1° La *Compagnie française des métaux* qui a repris les affaires de l'ancienne Société commerciale et industrielle des métaux, elle-même fondée par la réunion des établissements Laveissière de Saint-Denis et de Déville-lez-Rouen, des usines Estivant frères à Givet, des laminoirs de cuivre de Castelsarrasin (Secrétan), des usines de laiton et maillechort à Sérifontaine et Bornel (Oise). Chacune des usines de la *Compagnie française des métaux* a sa spécialité.

A *Déville-lez-Rouen*, on fond les minerais riches de l'Amérique du Sud, on grille, on affine, on lamine, on étire, on fait des tubes de 10 mètres de long sur 70 centimètres de diamètre ou 3 mètres de long sur 1 mètre de diamètre. On fait des ceintures d'obus, etc.

A *Saint-Denis*, il y a des ateliers pour l'affinage du cuivre, des fonderies de laiton, de plomb et d'étain et des laminoirs pour barres ; enfin une tréfilerie.

A *Givet et Castelsarrasin*, on fait des coupoles, des planches pour le doublage des navires, des clous en bronze, des fils de cuivre et laiton.

A *Sérifontaine* (Oise) on fait la planche de laiton pour cartouches de guerre.

A *Bornel*, on fond et lamine le maillechort ; à Paris (rue Vieille-du-Temple) on fait des tubes soudés, quelquefois avec ornements.

La production annuelle de la *Compagnie française des métaux* a été une année de 21 975 tonnes de cuivre (ou de ses alliages).

2° Les *usines de Biache-Saint-Vast* de MM. Eschger, Ghesquière et C^ie^, entre Arras et Douai, sont très prospères aussi ; on fait les mêmes objets, les obus en acier embouti et les médailles et monnaies, et surtout l'emboutissage et le découpage par presses hydrauliques. En 1891, on a traité 6 150 tonnes.

3° *Usines de M. Létrange et C^ie^* à Saint-Denis et à Romilly.

4° *Usines de M. Félix Hubin* à Paris, Havre et Harfleur.

5° Pour l'étirage et tréfilage, l'*usine Lazare Weiller*, au Havre, fait surtout les fils électriques, 8000 tonnes par an.

6° Les *usines de M. Mouchel*, à Tillières-sur-Avre, à Boisthorel et à Aube-sur-la-Rille, surtout pour les travaux délicats : toiles de cuivre, fils pour piano, électricité, chaudronnerie.

7° *Usine Le Maréchal* à Rugles : 3500 à 4000 tonnes de laiton, surtout pour cartouches.

Examinons chacune des industries de cuivre.

**Fabrication des planches et barres.** — L'industrie livre le cuivre en lingots. On les fond dans des fours à réverbère (avec un peu de charbon de bois pour empêcher l'oxydation). On coule avec des poches en fer garnies d'argile dans des moules en forme de cylindres allongés si on veut faire des barres, ou en forme de prismes rectangulaires si on veut faire des plaques.

Dans ce dernier cas on chauffe d'avance le moule avec des scories fondues.

On lamine le cuivre sorti des moules et encore chaud.

Les laminoirs sont formés de solides bâtis de fonte fixés au sol; dans les cages ainsi faites tournent en sens inverse des cylindres horizontaux en acier mis en mouvement par une machine à vapeur et dont la distance peut être variable à l'aide de vis de pression; leur diametre est de 50 à 60 centimètres. Le cylindre supérieur est généralement équilibré par un contrepoids. Si la plaque laminée se refroidit, on la porte dans le four à réverbère. On réchauffe, selon le volume de la plaque, de deux à cinq fois. Pour rendre la belle couleur rouge au cuivre qui a noirci par oxydation pendant le laminage, on l'asperge d'urine qui réduit l'oxyde, on réchauffe légèrement et on plonge dans une solution acide qui nettoie.

Par laminage direct on arrive à 2 ou 3 millimètres; pour avoir plus mince, on lamine plusieurs planches superposées à la fois; on arrive à $0^{mm},4$ environ.

L'Angleterre et la France expédient 40 000 tonnes de planches de cuivre par an rien que dans les Indes qui en consomment le plus pour les pagodes, les paillettes, les fils aplatis pour certains tissus.

Si on veut laminer des barres au lieu des planches, on le fait dans des cylindres à gouttières à gorges creuses, se correspondant. Ici les cylindres restent toujours à la même distance.

Les barres servent à faire des entretoises de locomotives, des rivets, des clous, des supports, des fils.

**Chaudronnerie.** — Cette industrie a surtout pour but de faire des appareils de chauffage. Elle comprend le *martelage*, la *rivure*, ou la *soudure*.

*Martelage.* — On le commence par des marteaux en bois pour ne pas écrouire, c'est-à-dire enlever au cuivre sa malléabilité, puis on recuit successivement sans trop chauffer la pièce.

Ensuite on prend le marteau de fer en appuyant la pièce sur une surface de bois.

Si la pièce est très grande, on la cintre (*cintrage*) à l'aide de cylindres qui donnent la courbure voulue.

Après, on fait le planage ou martelage méthodique avec des marteaux à panne droite pour donner le poli, la régularité de la surface et de l'épaisseur (on martelle généralement en cercles concentriques).

*Rivure.* — On joint les pièces par la rivure ou la soudure. La rivure se fait à chaud. Le diamètre des trous est de 2,5 à 3 fois plus petit que les distances de centre à centre des trous.

Le rivetage est suivi du mattage qui consiste à refouler les bavures du ciseau.

*Soudure.* — Il y a deux espèces de soudures : 1° soudure à l'étain, 2° soudure forte ou brasure.

La soudure à l'étain se fait en raclant le métal, en le saupoudrant de colophane, puis en faisant fondre avec le soudoir (marteau étamé, chauffé au rouge), un peu d'étain sur la partie à souder. On rapproche les parties à souder et on verse sur elles la soudure qui pénètre grâce à la chaleur. C'est peu solide.

La soudure forte se fait en nettoyant le cuivre avec un acide, puis le chauf-

fant, et le trempant dans l'eau froide. Sur le cuivre humide, on verse du borax et l'on pose la soudure (Cu=55, Zn=43 ou Cu=44, Zn=49, Sn=3, Pb=1).

Puis, on réunit les parties à souder, on chauffe sur un feu de charbon de bois, — on étale la soudure avec un petit bâton de bois. — on refroidit après avec de l'eau.

Une grande chaudronnerie est celle de Corbehem (Pas-de-Calais) à MM. Fourcy.

**Fabrication des tubes soudés.** — On découpe des tôles de cuivre en bandes un peu plus larges que ne sera longue la circonférence du tuyau à faire.

On chauffe au rouge, on plonge dans l'acide chlorhydrique puis dans l'eau, on cintre et on martelle les deux bords juxtaposés en appuyant l'inférieur sur un long mandrin. On place le tube de manière que la génératrice à souder soit à la partie inférieure. On retourne brusquement une lingotière contenant la soudure recouverte de borax, qui tombe sur la ligne de jonction. On introduit le tube dans un moufle chauffé au charbon de bois. Le borax et la soudure fondent. On plonge le tube dans l'eau. On lime la partie extérieure de la soudure ; on plane au marteau le tube et la soudure et on étire le tube en le faisant passer au travers d'un anneau d'acier.

*Estampage.* — Il consiste à faire prendre à coups de mouton à une plaque de cuivre, soutenue d'abord par une épaisseur de plomb fondu comme coussin, la forme d'une matrice. Pour la fin, on met de l'eau sur le cuivre que le mouton forcera mieux à pénétrer les détails de la matrice.

**Fabrication des tubes sans soudure.** — L'*emboutissage* est coûteux parce qu'il ne peut s'appliquer qu'à des cuivres excellents et à cause de la main-d'œuvre et du combustible. Il consiste en ceci : on découpe un cercle de cuivre assez épais pour contenir tout le métal du futur tube. On le chauffe au rouge. On le met sur une matrice concave et on le frappe avec un mandrin cylindrique qui refoule le cuivre dans l'espace annulaire compris entre la matrice et le mandrin. La pièce a alors la forme d'un court cylindre terminé par une calotte sphérique. Ou réchauffe pour faire disparaître l'écrouissage. On emboutit de nouveau, on réchauffe, etc. ; on a à la fin un tube long et mince. Si on veut qu'il ait moins de 10 centimètres de diamètre, on l'étire simplement à la filière.

Le laiton est cassant à chaud. Pour lui, on fera l'emboutissage à froid ou bien simplement l'étirage.

*Procédé Elemore.* — Dans un bain de sulfate de cuivre on fait passer un courant électrique. L'anode est en cuivre impur (plaques). La cathode est un mandrin d'acier sur lel le cuneqivre se dépose. Des galets d'agate compriment en tournant autour du mandrin ce cuivre poreux dès qu'il a $\frac{3}{100}$ de millimètre d'épaisseur. Lorsque le tube de cuivre est fait, on chauffe le mandrin sur lequel se trouve ce tube avec de la vapeur d'eau. Le cuivre plus dilatable se sépare du mandrin, on l'étire à la filière.

**Travail du cuivre.** — La tréfilerie (art de fabriquer les fils) était connue 1700 ans avant J.-C. On cite les fils de métal de Ninive 800 ans avant J.-C.

La première tréfilerie allemande fut créée à Nuremberg par Rudolf pour l'or, l'argent et le cuivre.

En France, Richard d'Archal vers 1500 (xvi^e siècle) fut un grand tréfileur (fils d'Archal).

En Angleterre (1558), Elisabeth fit venir des ouvriers allemands, Schultz et Caleb-Bell qui inventèrent l'étirage à la machine. En 1630, Charles I^er interdit les fils étrangers, ce qui développa l'industrie anglaise. La tréfilerie a été répandue en France depuis 1768 par la famille Mouchel qui la continue de nos jours. En Allemagne, on cite le nom de Felten, 1750.

La plus grande fabrique de France a été celle de Weiller d'abord installée à Angoulême, contenant une fonderie, des laminoirs, et une tréfilerie.

*Fonderie.* — Les lingotières sont en général formées de deux parties réunies par des brides de fer. On les pose sur des blocs ayant une cavité conique pour que la barre moulée se termine en pointe, ce qui facilite son introduction dans le laminoir; les barres ont en général 30 kilogrammes.

La fusion se fait dans des creusets de plombagine contenant jusqu'à 100 kilogrammes de métal et chauffés dans des fours. On coule le cuivre lorsqu'il est absolument fluide.

*Laminoirs.* — On associe les cylindres des laminoirs de manière à utiliser le retour de la barre; cela s'appelle faire serpenter la barre. Les cannelures des cylindres sont d'abord grosses puis finissent par 8 millimètres; le fil est dit alors « en machine ». Les premiers cylindres (en fonte dure ou acier) tournent à 40 tours par minute; les derniers à 90 tours.

La forme des cannelures change d'un laminoir à l'autre; le métal est mieux pétri, ce qui facilite l'allongement.

*Tréfilerie.* — Le fil sorti du laminoir est passé à la filière d'acier, plaque d'acier très dur percée de trous qui vont jusqu'à 1 millimètre. Plus loin, on fait des filières en diamant ou au saphir percé avec un forêt d'acier dur enduit de poudre de diamant. On engage l'extrémité appointée du fil dans les filières. On le saisit avec une mâchoire qui tire le fil. Il passe donc de force à la filière, puis est enroulé sur une bobine qui tourne pour former des couronnes de fil de cuivre, qu'on envoie à la filière plus fine, etc., jusqu'à ce que le fil ait été « descendu » au diamètre voulu par un nombre suffisant de « passes de tréfilerie ».

Lorsque le trou de la filière d'acier commence à s'accroître, on martelle la plaque d'acier, ce qui rapproche les bords du trou. — On réchauffe quelquefois le fil entre les passes pour l'assouplir. Si le fil est graissé à l'eau de savon, il est doré et brillant. Si on le recuit, il devient rouge et mat.

*Étamage.* — Pour éviter que le cuivre soit attaqué par le soufre du caoutchouc vulcanisé dans les fils électriques de cuivre que l'on veut isoler, on les fait passer dans un bain d'étain fondu, puis à travers une gaine d'amiante qui sépare l'étain en excès.

Les fils plus gros que 6 millimètres sont des tringles; les plus fins que $0^{mm},5$ s'appellent des fils « jauge-carcasse ».

En 1889 M. Mouchel a exposé des fils à 10 p. 100 d'arsenic et de $0^{mm},017$ de diamètre possédant une énorme résistance électrique (2052 ohms par mètre), d'un usage très restreint.

*Conductibilité électrique.* — Le fer et l'acier qui ont été employés pour les canalisations électriques ne valent pas le cuivre et l'argent ; celui-ci est très conducteur, mais trop cher. Le cuivre pur et recuit atteint la même conductibilité que l'argent.

Il faut que le cuivre soit très pur : ainsi, un cuivre à 98,76 p. 100 de cuivre avait une conductibilité de 42, tandis qu'un autre de conductibilité 102 renfermait 99,9 p. 100 de cuivre. De plus, il faut que, pendant la tréfilerie du cuivre pur (l'électrolytique est le meilleur), il n'y ait pas eu formation d'oxyde de cuivre qui est un isolant, ou bien qu'on l'ait réduit.

Il faut donc avoir un fil très conducteur, mais il le faut très résistant au point de vue mécanique, et ces deux propriétés marchent en sens inverse (en général).

En 1881, M. G. Montefiore incorpora du phosphure de cuivre au cuivre (ce qui réduit l'oxyde). Le bronze ainsi fait est aussi conducteur et plus tenace.

En 1882, M. Lazare Weiller incorpora le silicium au cuivre en ajoutant au bain de cuivre du sodium et du fluosilicate de potasse (mélange qui donne du silicium). Ainsi, on a un bronze d'une résistance mécanique la plus grande possible pour une conductibilité donnée.

Chez M. Mouchel on vit que le magnésium donne aussi une grande force mécanique, mais il nuit à la conductibilité.

Le tellure même à 0,1 p. 100 accroît la ténacité ; le bronze siliceux s'est surtout beaucoup répandu.

Parlons maintenant des alliages du cuivre.

## Alliages du cuivre.

**Utilité des alliages pour la fonderie.** — Si l'on veut avoir des objets en cuivre pur, il vaut mieux les forger que de les couler dans des moules après les avoir fondus. Si on préfère avoir des objets fondus, il est préférable de leur incorporer des métaux qui les rendent plus fusibles et plus faciles à couler. Le zinc, l'étain, le phosphore donnent cette propriété et accroissent la résistance mécanique, car les bronzes ainsi produits sont plus résistants qu'un quelconque de leurs générateurs.

*Préparation des alliages.* — On ne mêle pas dans un ordre indifférent les divers métaux. Ainsi, on verse d'abord l'étain dans le cuivre fondu, puis on met le zinc. Dans la coulée, il faut éviter la liquation qui donnera des pièces non homogènes (taches blanches sur les canons mal coulés). On provoquera le refroidissement le plus rapide qui évite la liquation et la cristallisation qui donne un alliage plus dur mais moins tenace. On coule tous les alliages à une température aussi grande que possible, pour favoriser le départ des gaz dissous et des scories mêlées, sauf le bronze phosphoreux qu'on coule à une température la plus petite possible. On fond les alliages dans des fours à creuset. Si la pièce est grande, on réunit le contenu de plusieurs creusets dans un bassin où l'on brasse avec une tringle de fer avant de couler dans le moule, ou bien l'on coule dans des fours à réverbère (cela est bon pour les grosses pièces). On coule aussi dans les cubilots ou petits fours à cuve, mais il ne faut pas que le diamètre soit inférieur au cinquième de la hauteur.

*Moulage.* — Les grosses pièces coulées sont les canons et les cloches d'église (et quelquefois des statues). Le moulage a perdu de son importance depuis que l'on fait les canons d'acier.

Les moules doivent être quelquefois en fonte pour de petits objets, souvent en terre les plus maigres possibles, pas trop humides, pas trop tassées. On recuit les moules et on saupoudre de charbon de bois en poudre, ou de tripoli, ou de farine pour avoir des pièces nettes et se détachant bien. Le moulage est difficile : on y perd toujours 15 à 20 p. 100 du métal employé.

Lorsque plusieurs moules se suivent, on les fait communiquer par un canal, aussi petit que possible, afin que son contenu ne laisse ensuite à chaque objet qu'un « jet » aussi petit que possible. Le démoulage se fait bien.

**Bronzes et laitons.** — Un bronze renferme toujours au moins du cuivre et de l'étain.

Un laiton contient toujours du cuivre et du zinc.

I. *Bronzes.* — Les bronzes d'art renferment du zinc qui embellit la couleur et favorise le travail des outils.

Le bronze des monnaies est très riche en cuivre (95 à 99 p. 100, avec 1 p. 100 de zinc ou même pas du tout et pas de plomb).

Les bronzes des canons contiennent en général 90 p. 100 de cuivre, 10 p. 100 d'étain et moins de 1 p. 100 de zinc (sauf les canons anciens).

Pour les grosses pièces, on force la dose d'étain à cause des fortes pressions à subir. Les canons de bronze sont plus légers et moins oxydables que ceux d'acier. S'il contiennent de l'aluminium et du phosphore, ils deviennent très résistants. On y reviendra peut-être.

Le bronze des cloches renferme 78 p. 100 de cuivre et 22 p. 100 d'étain, blanc jaunâtre, dur, cassant. Elles ne contiennent que bien rarement de l'argent et de l'or. Celle du beffroi de Lyon ne contient pas de trace de métal précieux ; on l'appelait la « cloche d'argent ». Les objets précieux apportés aux fondeurs pour ces cloches par des personnes pieuses ont été, semble-t-il, détournés. Le zinc ne diminue pas la sonorité et accroît la dureté et la fusibilité, donc il est bon ; le plomb enlève la sonorité et la dureté. La sonorité dépend de plus de la forme, du moulage et de la coulée autant que de la composition.

II. *Laitons.* — Ils coûtent moins cher que le cuivre à cause du zinc qu'ils renferment.

Ils sont utilisés sous forme de fils et de tissus ou d'objets faits en fils ; ils servent sous la forme de plaques pour chaudières et ustensiles divers. On les a longtemps préparés par fusion directe des minerais de zinc (calamine) et de cuivre. En 1816 aux usines de Romilly, on parvint à les faire par fusion du cuivre et du zinc ; on les rend plus ductiles à la filière avec un peu de plomb.

La malléabilité dépend de la composition et de la température. Certains laitons chauffés au-dessous de leur point de fusion, puis triturés, se réduisaient en poussière.

*Bronzes pour la construction de machines.* — Les bronzes des machines contiennent 80 à 85 parties de cuivre pour 20 à 22 d'étain et 2 à 3 de zinc. Les Anglais prennent toutefois les alliages de Fenton intermédiaires entre les bronzes et les laitons. — On a employé des « métaux blancs » faits avec du

cuivre, de l'étain, du plomb, du zinc et de l'antimoine; ils ne coûtent pas cher et ils sont économiques au graissage. Ils s'usent vite ; on leur préfère les bronzes phosphoreux très résistants au frottement. On fond, pendant douze heures, dans un creuset de plombagine le mélange suivant : Cuivre 9ᵏ,75, pâte à phosphore (acide phosphorique sirupeux mêlé de charbon) 6 parties et charbon de bois 0ᵏ,85. On laisse refroidir, on lave, on sèche, on fond ces lingots de phosphure de cuivre à 9 p. 100 de phosphore. Ils servent à faire les bronzes phosphoreux à un ou à 4 millièmes de phosphore. Leur résistance à la rupture = 20 à 80 kilogrammes par millimètre carré et les allongements à la rupture peuvent atteindre 45 p. 100 selon les proportions de phosphore. On emploie aussi le silicium (trop cher cependant).

Lehmann frères à Paris font le bronze phosphoreux.

*Bronze du manganèse.* — On ajoute d'abord du ferro-manganèse au cuivre rouge, puis l'étain, puis le zinc. Une partie du manganèse reste dans la scorie. On arrive à faire ainsi des bronzes qui servent pour les hélices ou appareils hydrauliques en contact avec des eaux salées ou acides qui ne les attaquent pas.

*Métal Roma.* — MM. Mathelin et Garnier, à Paris, préparent un métal en ajoutant du manganèse aux bronzes phosphoreux. Malléable à chaud et à froid. Forgeable au rouge. Aussi résistant que l'acier (ῥωμά = force). Inoxydable, ductile.

*Métal Delta.* — Obtenu par M. Dick, Danois établi en Angleterre, et par la Société anonyme du métal Delta et des alliages métalliques, à Saint-Denis. Ce serait un laiton ferrugineux. Il est bon marché, aussi résistant que l'acier, bon pour moulages. Il ressemble à de l'or ; il est extrêmement malléable au rouge sombre, inaltérable avec l'eau de mer et les eaux acides, et deux fois moins attaquable que le métal Müntz.

La résistance à la rupture du cuivre et de ses alliages diminue avec la température, mais le phénomène est complexe.

# MERCURE Hg = 200,3

**État naturel.** — Le *mercure* existe à l'état *natif* dans des mines de sulfure de mercure dont il provient par suite de décompositions (Almaden, Palatinat). On trouve encore du mercure natif à Mélinot, près de Saint-Lô, et dans un granit altéré des environs de Limoges.

Sa densité est alors 13,36.

On le trouve combiné à l'argent, en cristaux cubiques dont la composition se rapproche de la formule $Ag^2Hg^3$, mais souvent ce *mercure argental* ou *amalgame natif* est plus riche en argent (35,07 p. 100 au lieu de 26,47) et on peut avoir un amalgame de formule $Ag^2Hg^2$. On le rencontre à Moschel-Landsberg, dans le Palatinat. Il y a aussi d'autres amalgames d'argent tels que la *kousbergite* et surtout l'*arguérite* d'Argueros (province de Coquimbo, au Chili). L'arguérite est cristallisée en cubes ou en octaèdres bleus ; sa formule est $Ag^6Hg$.

Le vrai minerai de mercure est le *cinabre* ou sulfure HgS en petits cristaux ou masses lamelleuses d'un rouge-carmin plus ou moins foncé. Sa dureté est 2,5 ; sa densité est 8,098 lorsqu'il est pur.

Il est quelquefois souillé de substances bitumineuses et constitué par un mélange de schiste souvent riche en paraffine et d'argile bitumineuse ; il est désigné alors sous le nom de *lebererz* (Carniole). On connaît un minéral de Wolfstein (Palatinat) formé d'oxydule de fer hydraté brun recouvert d'une poussière de sulfure de mercure. C'est la *fleur de cinabre* ou le *vermillon natif*.

Le *mercure muriaté* ou *calomel natif* contient 84,93 p. 100 de mercure. Il est formé de prismes surmontés d'un octaèdre. Il a été signalé surtout à Moschel-Landsberg (Palatinat) et à Idria (Carniole). S'il contient du sélénium, on l'appelle *coccinite*, et *bardosite* s'il renferme de l'argent (au Chili).

Citons, pour finir, la variété de cuivre gris connue sous le nom de *kermésite* et riche en mercure (15,57 p. 100).

La teneur en mercure d'un minerai de cinabre moyen est de 10 à 15 p. 100 au plus. On exploite même des minerais à 2,5 p. 100 à Idria (la moyenne ne dépasse pas 3), et en Amérique on se contente quelquefois de 1 p. 100 (Knab, *loc. cit.*).

Historique. — Les anciens connaissaient le mercure et savaient l'extraire de ses minerais. Les Grecs et les Romains le retiraient de l'Espagne. *Théophraste* parle, au IV^e^ siècle avant notre ère, du cinabre d'Espagne, et *Vitruve* indique le point où s'élevait la fabrique du vermillon. *Pline* prétend que de son temps on importait 10 000 livres de minerai de mercure.

La méthode d'amalgamation pour retirer l'or des cendres provenant de l'incinération des tissus d'or était connue des Romains.

*Almaden* signifiant « la mine » en arabe, on est en droit de penser que les Arabes en connaissaient l'exploitation, et le roi *Don Alphonse VIII* partagea la mine d'Almaden entre le comte *Nuno* et l'*ordre des Chevaliers de Calatrava*. Au XIII^e^ siècle le dixième des revenus des mines de mercure revenait à l'archevêque de Tolède.

On dit qu'au X^e^ siècle les Arabes faisaient jaillir le mercure des fontaines des palais d'Abdérame III sur les bords du Guadalquivir.

Une maison allemande obtint le fermage des mines d'Almaden de 1525 à 1645 ; puis le gaspillage sous l'autorité de l'État fut la règle jusqu'à ce qu'un incendie ravageât tout, même les travaux souterrains.

Alors l'exploitation méthodique fut organisée par *Diego Larranaga*.

En Californie, les mines ne sont exploitées que depuis 1845 et surtout 1848. En 1850 la production s'élevait à 889 tonnes et en 1877 elle s'élevait à 2 800 tonnes. A cette époque, on avait déjà extrait 34 311 tonnes, soit le tiers de la production d'Almaden depuis le XVI^e^ siècle.

Actuellement, les mines *Redington*. *New-Idria* et surtout *Sulphur Bank* (où l'exploitation est faite à ciel ouvert) ont remplacé en partie New-Almaden (1).

**Extraction du mercure.** — On extrayait le mercure le plus souvent par *grillage* de son sulfure naturel, et les procédés divers qui ont été proposés sont surtout relatifs aux appareils de condensation. On emploie quelquefois une méthode dite *de réaction*, qui consiste à traiter le minerai pauvre par la chaux.

Le premier procédé est celui des mines de la Californie et d'Almaden en Espagne. Le second n'a été mis en pratique que dans le duché des Deux-Ponts.

Enfin, certaines méthodes par la voie humide ont été proposées.

L'exploitation d'Idria ne vient qu'après celles de l'Amérique et de l'Espagne sous le rapport des quantités de métal extrait.

La préparation mécanique des minerais se fait d'une manière un peu différente à Almaden et à Idria. Nous les décrirons successivement.

A *Almaden*, les wagons sortant de la mine sont pesés et transportés par quatre pesant ensemble 1 600 kilos sur un chariot qui les amène sur une plateforme. Là les gros morceaux sont descendus à un niveau inférieur où ils subissent un scheidage que nous examinerons. Les morceaux demi-gros et fins passent au travers de trois cribles dont les mailles ont successivement 0^m^,12, puis 0^m^,03 et 0^m^,015.

Le refus de chaque crible s'appelle le *grueso* pour le premier, le *mediano* pour le second, les *vaciscos* pour le troisième. La poudre qui a tout traversé est le *menudo*.

Les *vaciscos* sont classés en vaciscos n° 1 et vaciscos n° 2 à l'aide de deux trommels dont les mailles ont la même dimension, 0^m^,005. Le menu qui a

(1) KNAB, *Loc. cit.*, p. 398.

passé les deux trommels et le menudo sont mouillés et moulés en une masse de briquettes ou *bolas* qui sera chargée dans la partie supérieure des fours.

Donc nous avons cinq catégories par grosseur : *grueso*, *mediano*, *vaciscos n° 1*, *vaciscos n° 2*, *bolas*.

Le *grueso* et le *mediano* sont envoyés avec les gros morceaux à l'aire de scheidage où tous seront brisés au marteau et triés à la main d'après leur richesse; de telle sorte qu'à la fin on a :

Le *métal* (20 à 25 p. 100 de mercure);

Le *requiebro* (10 à 12 p. 100), en morceaux de 250 centimètres cubes environ;

La *china* (1,75 à 2 p. 100), en morceaux de 100 centimètres cubes;

Le *negrillo*, c'est du quartzite noir avec des taches de cinabre;

Les *vaciscos* (7 à 9 p. 100), qui sont les petits morceaux des parties riches et pauvres réunies.

Les ouvriers appellent les deux premières catégories le minerai de San Pedro et San Diego, la troisième le San Francisco, et le quatrième la Solera.

*A Idria*, on commence par séparer le minerai en riche ou moyen qu'on appelle l'*erz* et en pauvre auquel on donne le nom de *scheidegang*.

On passe ensuite chacune de ces deux catégories à travers une série d'appareils concasseurs et trieurs de manière à avoir :

Les *erze* d'une teneur moyenne de 9,28 p. 100 de mercure; on les traitera au four continu Hahner; les *griesen* provenant des parties riches des scheidegangs, contenant 0,91 p. 100 de mercure et qui seront passés au four à réverbère à flammes; enfin, les *stufen*, représentant la partie la moins riche du scheidegang, qui renferment 0,51 p. 100 de mercure et qui seront mis dans le four à cuve Léopold.

Quelquefois on sépare les *erze* en *mittelerze* et *reicherge* qui peuvent alors avoir une teneur de 20 et même 30 p. 100 de métal.

Examinons maintenant les appareils de grillage. A Almaden, on emploie deux types de fours : le plus ancien, imaginé par *Lope Saavedra Barba*, s'appelle *Bustamante* du nom de celui qui l'introduisit en Europe en 1646 (Lope Saavedra Barba l'avait construit au Pérou à Huancavelica) ; le plus récent, qui n'est plus en usage à Idria, est appelé, à Almaden, le four d'Idria parce qu'il est analogue au type des fours à chambre de condensation d'abord construits à Idria.

*Grillage par le four de Bustamante ou four à aludels.* — Il y avait vingt-deux fours de cette espèce à Almaden vers 1890. Ils se composent d'un four à cuve de 6 à 8 mètres de hauteur et de $1^m,20$ à 2 mètres de diamètre, cylindrique et fermé en haut par un chapiteau hémisphérique. Ces fours sont divisés par une grille en briques sur laquelle on charge le minerai introduit par une porte ménagée dans le dôme et lutée ensuite avec de l'argile.

Au-dessous de la grille se trouve le foyer alimenté par du bois (2 500 kilos par opération) ou par de la houille (700 à 900 kilos selon les fours).

L'appareil de condensation se compose de deux chambres percées de fenêtres mises en communication avec des séries d'*aludels*, sorte d'allonges en terre de $0^m,40$ à $0^m,42$ de longueur chacune et de $0^m,20$ à $0^m,22$ de diamètre au ventre et $0^m,10$ à $0^m,12$ aux extrémités.

Ces allonges ont donc la forme d'une olive. Les aludels sont placées par files

de quarante emboîtées les unes dans les autres et posées sur des plans inclinés sur lesquels roule le mercure qui s'échappe des fissures des aludels ou des dernières aludels de condensation.

Chaque opération dure trois à quatre jours, selon la dimension des fours.

On charge d'abord sur la grille de briques de la *solera*, puis du stérile, puis le *métal* de San Pedro et San Diego, puis la *china* pauvre. On recouvre avec des *bolas* et de suies provenant des aludels (*calderas*).

La charge est de 8 840 kilos pour les petits fours et de 12 970 kilos pour les grands avec 1 500 kilos de *bolas* en plus.

La première période s'appelle la *lama* (flamme) ; la seconde, qui commence dix heures après, est la *brasa* (braise) qui dure environ quarante-cinq heures. Ensuite, vient la période de refroidissement.

Il faut donc en tout, et pour chaque opération, le nombre d'heures indiqué par le tableau suivant :

| | |
|---|---|
| Chargement | 1 heure. |
| Période du feu | 10 heures. |
| — de la braise | 43 — |
| — du refroidissement | 18 — |
| | 72 heures. |

D'après l'étude approfondie faite par une commission officielle, le rendement de ce procédé serait de 95,59 p. 100.

*Four à grillage d'Idria employé à Almaden.* — Le four est analogue au précédent, mais plus vaste (3 mètres de diamètre sur 7m,50 de hauteur). Il renferme trois voûtes en briques à jour dans sa hauteur, qui séparent le minerai du foyer. En haut, il y a cinq conduites de chaque côté, et ces cinq conduites mènent les gaz dans un système de six chambres de condensation disposées de telle façon que les gaz doivent les parcourir d'abord de haut en bas pour la première, puis de bas en haut pour la seconde, etc., jusqu'à la dernière (fig. 223).

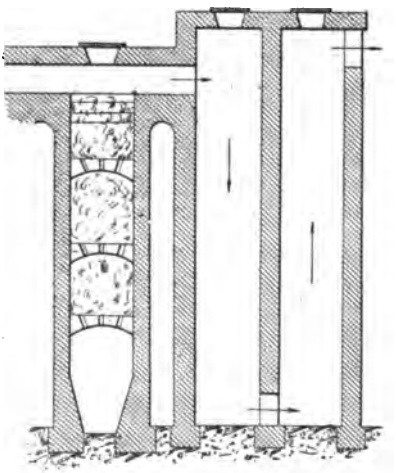


Fig. 223. — Four ancien d'Idria en marche à Almaden (d'après Knab).

La partie basse de ces chambres est formée d'un *tronc de cône renversé*, et le mercure qui s'y condense va de là par un canal dans un réservoir généralement en pierre.

La charge est de 27 250 kilogr. et la durée d'une opération est de six jours.

Les chambres de condensation sont revêtues d'un ciment qui empêche le mercure de pénétrer entre les jointures des briques.

D'après les expériences de l'ingénieur *Monasterio*, le four *Bustamante* est plus économique et donne un meilleur rendement, qui n'est de 93,80 dans le

four d'Idria. Il y a deux fours d'Idria à Almaden, c'est *Diego Larranaga* qui les a introduits en Espagne en 1806.

*Fours employés à Idria.* — On se sert à Idria de trois modèles de fours : Le *fourneau à flammes*; le *fourneau Léopold*; le *fourneau Hahner*.

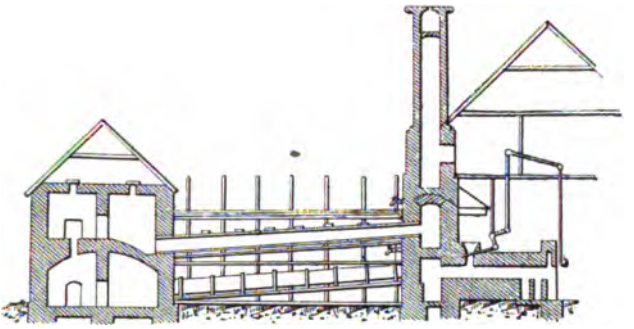


Fig. 224. — Four à flammes d'Idria (Flamofen). Coupe en long (d'après Knab).

Le *fourneau à flammes* est un four à réverbère double (deux soles accouplées), et l'appareil de condensation se compose d'une première chambre, puis de tuyaux de fonte arrosés extérieurement par de l'eau froide, et à leur suite de chambres de condensation avec cloisons en chicanes.

Il y a huit fours semblables à Idria (fig. 224, 225 et 226).

Le *fourneau Léopold*, dont il y a quatre spécimens à Idria, se compose de trois étages : l'inférieur est le foyer ; l'intermédiaire, séparé du précédent par une grille de briques, contient le minerai ; le supérieur est séparé du précédent par une couche de briques percées de trous, et il communique avec la première des sept chambres de condensation. Ces dernières sont en briques et leur fond est une sole formée de deux plans inclinés. La dernière chambre contient des *cloisons de bois arrosées d'eau*.

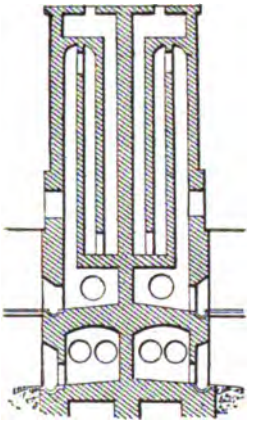


Fig. 225. — Coupe des chambres de condensation (d'après Knab).

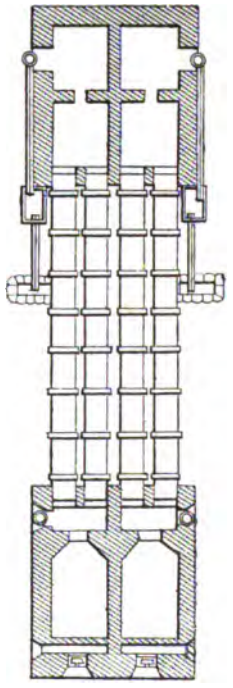


Fig. 226. — Plan (d'après Knab).

Les suies, enlevées une fois par an, sont remuées à la pelle sur une aire inclinée sur laquelle le mercure s'écoule.

Une opération avec ce four dure sept jours.

Le *fourneau Hahner*, inventé en 1852 par Hahner, est plus économique que le précédent et plus que le premier (à flammes), mais on n'y peut traiter que le minerai riche. Les suies sont reprises au four Léopold. Le four à flammes conserve toute sa valeur pour les minerais moyens.

Le four Hahner est formé d'un compartiment contenant une grille de barreaux de fer démontables, sur laquelle est brûlé le minerai dont les cendres seront recueillies ensuite dans un wagonnet. Une trémie verse le minerai par le plafond de ce compartiment. C'est un *four continu*. Cinq chambres de condensation font suite au four de grillage (qui a 11 mètres de haut sur $1^{m},20$ de large et qui est circulaire). Ces chambres sont, à leur partie supérieure, recouvertes de tôle et leur fond reçoit constamment de l'eau (fig. 227).

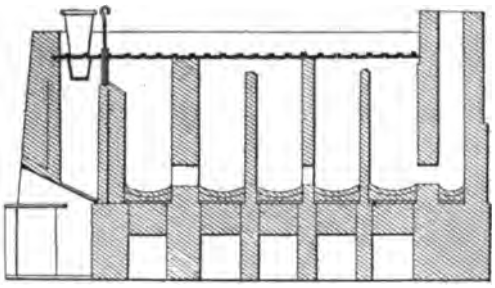


Fig. 227. — Four Hahner (modèleKerl). Coupe en long (d'après Knab).

*Autres appareils.* — En Amérique, on préfère les fours continus à cause de l'économie de main-d'œuvre et de combustible, mais on perd du mercure.

Le four américain est un cylindre de 11 mètres sur $1^{m},90$; on y charge le minerai mêlé de coke (fig. 228-229).

L'appareil de condensation est formé de tubes de fonte reposant sur des caisses pleines d'eau (fig. 230).

Le mercure est pompé du réservoir (en pierre ou en fonte) et mis en bouteilles de fonte après avoir été pesé sur un entonnoir

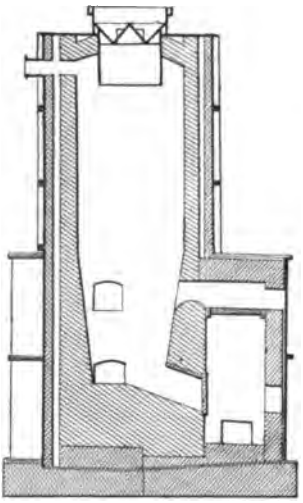


Fig. 228. — Four américain employé à New-Almaden. Coupe de la cuve (d'après Knab).

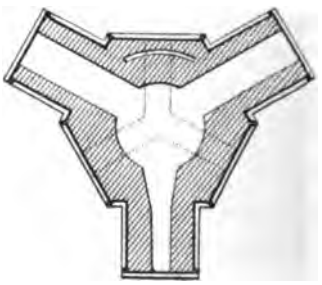


Fig. 229. — Coupe horizontale (d'après Knab).

formant le plateau d'une balance, afin de recevoir le poids juste. Le mercure du réservoir coule dans un canal muni d'un tube de cuir, de là dans l'entonnoir à robinet, puis dans la bouteille.

Pour les petites exploitations (Bavière Rhénane), on chauffait le minerai avec de la chaux. On avait un mélange de sulfure de calcium et d'oxyde de mercure

décomposé au rouge dans des cornues de fonte en donnant du mercure.

Pour les minerais arsenicaux du Pérou, on sublime d'abord le sulfure d'arsenic, puis on chauffe avec du charbon et du carbonate de soude. L'arsenic reste comme sulfo-sel alcalin.

On peut encore préparer le mercure en chauffant au rouge le cinabre avec sa gangue argileuse en présence de battitures de fer. Le mercure mis en liberté est condensé dans des cuves d'eau.

Par voie humide, on peut traiter le cinabre par le chlorure cuivreux en solution aqueuse chaude et par la grenaille de laiton.

La réaction se fait dans des tonneaux. On ajoute de l'amalgame de zinc à la fin de manière à précipiter le cuivre qui s'ajoute au mercure. L'amalgame de cuivre et de zinc est distillé (Sieverking, 1876).

On purifie le mercure obtenu

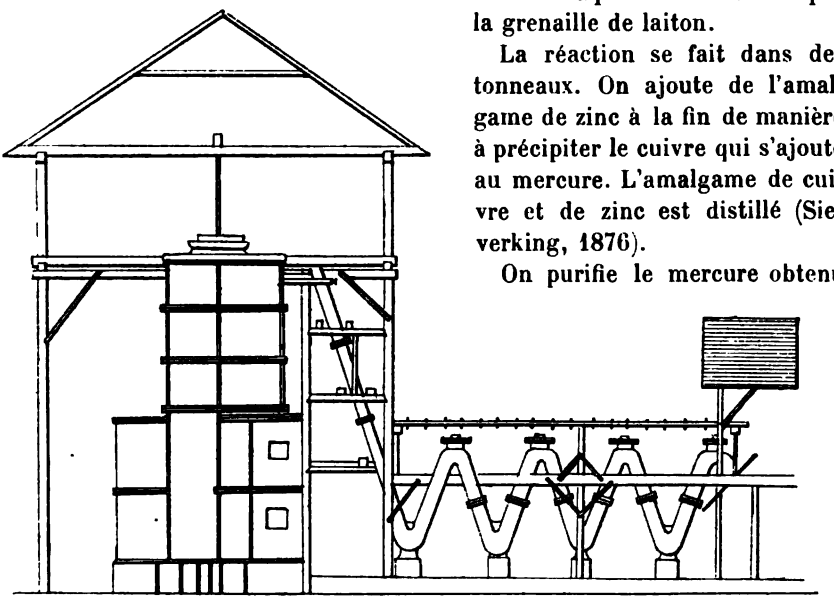


Fig. 230. — Ensemble du four américain et des condensateurs à New-Almaden (d'après Knab).

par toutes ces méthodes par distillation après lui avoir enlevé le plomb et le bismuth par l'acide sulfurique.

La production annuelle du mercure est de 6140 tonnes environ. Plus de la moitié est fournie par la Californie (Voir Knab, *loc. cit.*).

**Usages.** — Le mercure est employé en grandes quantités pour l'extraction de l'or par la méthode d'amalgamation. Il sert sous la forme d'amalgame, surtout d'amalgame de sodium, comme hydrogénant, dans les synthèses de la chimie organique.

On emploie en médecine comme puissants antiseptiques, le bichlorure et le biiodure de mercure.

On fait des pommades à l'oxyde de mercure; on se sert aussi du calomel pour l'usage interne.

Enfin, certains composés du mercure sont employés comme matières colorantes et leur préparation sera exposée en détail.

# ARGENT Ag = 107,93

**Nature des minerais d'argent.** — On a l'habitude en métallurgie de classer les minerais d'argent en plusieurs catégories selon qu'il sont abondants et riches, ou qu'ils sont rares, ou enfin qu'ils font partie de minéraux ou de résidus industriels ne pouvant être qu'accessoirement considérés comme matières premières propres à l'extraction de l'argent.

1° *Minerais courants et riches.* — Ils sont formés d'argent natif, de sulfure d'argent et de chlorure d'argent. L'argent natif existe en cristaux, en filaments, en pépites ou en lamelles. Il cristallise en cubes et formes dérivées ; souvent en fils ou feuilles de fougère (formées de fils). Il est quelquefois associé aux roches ferrugineuses ou au cuivre (Lac Supérieur). Sa densité est 10 à 11. Souvent, il est un peu coloré en brun ou jaunâtre. Ductile, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Dureté = 2,5 à 3. Sa composition est variable, car il est allié à d'autres métaux.

On ne le rencontre pas dans les sables d'alluvion, mais en filons dans les terrains anciens.

A Schneeberg, on a observé des filaments d'argent natif de 0$^{m}$,30 de longueur et de 50 kilogrammes.

A Konsberg (Norvège) on a trouvé une fente rocheuse pleine d'argent pesant environ 436 livres.

Au Mexique (à Batopilas), des pépites de 140 kilogr. et, au Pérou, des pépites de 300 kilogr. (mines de Coronel et Loyse) ont été extraites.

Le sulfure d'argent cristallisé possède 87 p. 100 d'argent et 13 p. 100 de soufre. Il cristallise en cubes ou en dodécaèdres. D = 7,19 à 7,36. Il est brillant.

Le sulfure s'appelle argyrose. Il se trouve surtout : au Pérou, au Chili, en France (Huelgoat et Giromagny). Quelquefois, il est associé au cuivre : c'est la stromeyerine ou argent aigre (5,3 p. 100 Ag + 31,1 p. 100 Cu + 15,8 p. 100 S), qu'on a signalé à Rudostadt (Bohême), en Sibérie, au Pérou.

Il est associé au bismuth, au plomb, au fer, à l'antimoine, à l'arsenic, etc.

Les chlorures d'argent naturels sont mous comme la cire, incolores lorsqu'ils sont coupés fraîchement ; après, ils sont gris-perle ou verdâtres. D = 5,5 à 5,6 ; de forme cubique.

L'argent corné est quelquefois abondant. Il peut être associé à du chlorure de sodium, à Huantaja. Frotté avec le fer, le chlorure d'argent donne de l'argent métallique. Il est souvent recouvert de gangues terreuses et ferrugineuses (chapeau de fer des Allemands).

Ainsi sont formés les *paros* du Pérou, les *colorados* du Mexique.

2° *Minerais relativement rares.* — Ce sont :

L'*amalgame d'argent* naturel à 25,5 p. 100 d'argent qui existe à Rosenau (Hongrie), en France, au Chili, en Bolivie.

L'*antimoniure d'argent* avec ou sans sulfures et avec ou sans arséniures (autres que ceux de plomb ou de cuivre). Le Harz, l'Espagne, le Chili, la Bolivie en contiennent.

L'*arséniure d'argent* est la base des minerais de l'île d'Argent au Lac Supérieur. Il est abondant aussi ailleurs.

Les *séléniure*, *tellurure*, *iodure*, *bromure* sont plus rares. Vers 1890, M. Aguilar, à Guanajuato (Mexique), a découvert un nouveau minerai : le sulfo-séléniure d'argent $Ag^2S + Ag^2Se$, cubique; c'est l'aguilarite.

3° *Minerais accessoires.* — Nous distinguerons :

1° Les minerais de plomb tels que la galène contenant plus de 20 p. 100 de plomb et plus de 10 grammes d'argent par 100 kilogrammes.

Les riches sont à 40 à 50 grammes par 100 kilogrammes.

2° Les minerais de cuivre renfermant plus de 1 p. 100 de cuivre, plus difficiles à traiter que les précédents, et contiennent 50 grammes d'argent par 100 kilogrammes.

3° Les minerais de zinc, blendes ayant plus de 25 à 30 p. 100 de zinc. La proportion d'argent dans les variétés argentifères varie souvent de 100 à 200 grammes par 100 kilogrammes.

4° Les minerais de soufre, pyrites de fer à plus de 25 p. 100 de soufre, utilisées pour faire les gaz sulfureux dans les fabriques d'acide sulfurique. Quelques gisements sont riches en argent.

5° Les minerais complexes. Ce sont des mélanges des précédents. Le cuivre gris est souvent riche, mais difficile à traiter.

Certains produits d'usine renferment de l'argent : mattes de cuivre — cuivre noir — mattes plombeuses — speiss argentifères — certaines substances venant de chez les orfèvres et les photographes, — résidus de pyrites (blue billy) — schlamms des laveries, fumées de condensation, résidus de chloruration et de grillage, etc.

**Gisements des minerais d'argent** (Galenes argentifères). — Dans la galène on ne sait si l'argent est à l'état de sulfure ou d'arséniure, ou d'antimoniure ou encore à l'état natif; la galène est en grains fins ou en gros cubes (Amérique du Nord et Espagne).

L'abondance de l'argent varie dans les divers filons d'une même mine et dans les parties mêmes du même filon.

Les gangues terreuses renferment de la galène en veines et en noyaux. Cette galène peut contenir du quartz.

En France, les galènes argentifères existent en Bretagne, à Huelgoat, Poullaouen, Pontpéan; en *Auvergne* : à Pontgibaud, Pranal Barberot, Rouve, Rosier, avec 1k,500 à 1k,800 d'argent par tonne;

Dans le *massif des Vosges*, on trouve de l'argent à Sainte Marie-aux-Mines (depuis l'année 1756 on exploite 1 kilogramme à la tonne);

Dans l'*Aveyron* à Villefranche, dans la *Lozère* à Vialas, Villefort, Bédoès,

Ispagnac, on trouve des gisements importants qui ne sont pas exploités:

Dans les Pyrénées il y a de nombreux filons, mais pauvres : à Sentein, Bergerasse, Argut ;

Dans les Alpes, les filons des Culles, du Grand Clos, de l'Argentière (à 3k,200 à 3k,300 à la tonne) sont des richesses peu ou mal exploitées.

En Angleterre, il y a de l'argent dans le Derbyshire, le Devonshire, le Cornwall.

En Allemagne, on trouve de l'argent au *Hartz* (surtout avec l'antimoine et le soufre), dans le district de Clausthal, à Przibram où il y a le puits de 1000 mètres (puits Adalbert) et dans l'Eiffel (galène et carbonate de plomb argentifère).

En Hongrie, à Schemnitz les minerais sont analogues à ceux des mines de Rosier (Auvergne).

En Sardaigne, à Monte Vecchi, un seul filon a 12 kilomètres avec des masses de galène massive de 12 mètres de large par endroits.

A Gennamari, à Ingortosu, au Monte-Poni (30 filons parallèles), à San Giovanni, les minerais sont très riches.

L'Espagne possède de nombreux filons, dans le sud, dans la Sierra di Cador, à Carthagène.

En Grèce, on reprend les anciens gisements.

En *Russie*, à Nertchinsk, la galène contient 1k,700 d'argent à la tonne.

Dans le Haut-Mississipi, sur 100 kilomètres, s'étendent beaucoup de filons.

Dans la *Chine* et l'*Inde* existent des richesses inconnues.

L'Afrique est très riche en argent, mais elle n'est pas encore assez explorée.

Pour les *minerais d'argent proprement dits*, nous signalons : la *France* a Huelgoat, Poullaouen. Challanches pour l'argent natif, le chlorure et le sulfure d'argent ;

L'*Allemagne*, au Hartz où les minerais contiennent de l'arsenic et de l'antimoine ;

L'*Espagne*, à Guadalcanal, avec de l'arsenic, à la Sierra di Guadalajara avec du bromure d'argent ;

La *Hongrie*, à Felsobanya ;

L'*Amérique*, au réseau de Nevada ;

Le *réseau du Mexique* : à Veta-Madre, Guanajuato, Zacatecas ; il contient avec l'argent natif et le sulfure d'argent, des sulfures de plomb, de cuivre, d'antimoine et de l'or.

Au Mexique, le gîte métallifère comprend les quatre cinquièmes du pays, soit le double de la France.

Les *colorados* sont formés des sels haloïdes de l'argent; les *negros* sont formés de sulfures ; les negros sont plus exploités.

Les minerais les plus recherchés possèdent 2 à 3 millièmes d'argent, quelquefois 4 à 6 millièmes, rarement plus.

Au Chili, les mines sont surtout formées de chlorure et de bromure, dans des terres grises ocreuses appelées *paros* et *colorados* : ce sont les mines de Argueros de Tunas, d'Amargua, du pays de Copiapo, d'Agua Amarza.

La Bolivie possède des gisements à 1,5 millième et quelquefois 30 millièmes d'argent.

Le Pérou renferme plus de 600 mines d'argent.

La limite inférieure de la teneur compatible avec l'exploitation est variable suivant les conditions locales.

En Saxe, on paye l'argent dans les minerais qui en contiennent 10 grammes au moins par 100 kilos, mais, en général, on réunit les minerais pauvres avec des plus riches, dont l'ensemble a ainsi 60 à 70 grammes pour 100 kilos.

Pour les minerais appelés généralement minerais d'argent, on remarque que les minerais non sulfurés sont en haut des filons (paros, colorados), et que les minerais sulfurés (negros) sont dans la profondeur.

En Saxe, les *minerais* d'argent ont 130 grammes par 100 kilos; en Hongrie, 100 à 125 grammes; au Mexique, 180 à 250 grammes.

La valeur de l'argent est, en France, pour l'argent monnayé, de 0 fr. 25 le gramme. L'argent valait $\frac{1}{12}$ de l'or. Maintenant il ne vaut plus que $\frac{1}{17}$ en lingots et $\frac{1}{15,50}$ en monnaie.

On paye l'argent contenu dans un minerai au cours. On déduit pour frais de traitement une somme de 60 francs en moyenne.

Historique. — L'argent existant à l'état natif n'a pu échapper à l'attention des premiers hommes. On trouvera dans le savant livre de Berthelot sur les *Procédés authentiques des alchimistes égyptiens et grecs*, et dans l'ouvrage de Rossignol sur *Les métaux dans l'antiquité*, les descriptions fort intéressantes de la métallurgie des métaux précieux.

Samothrace était le sanctuaire de certains prêtres spéciaux, sortes de génies métallurgiques renommés pour leurs transports frénétiques.

Nous rappellerons seulement que Dioclétien fit brûler les livres égyptiens traitant de l'extraction de l'or et de l'argent (en l'an 890), afin que ses vassaux de Rome, perdant leurs moyens de s'enrichir, fussent dans l'avenir plus soumis à l'autorité de la métropole. Il est probable que l'un des manuscrits échappa à la colère impériale, car le papyrus de Leyde découvert par le chevalier Anastasi date du IIIe siècle et parle du *cément royal* que Pline a aussi mentionné et qui servait à purifier l'or en le chauffant avec de l'oxyde de fer et du chlorure de sodium qui, n'ayant d'action que sur l'argent, pouvait donc le séparer de l'or.

Les anciens ont décrit sous le nom d'*airain de Corinthe* un alliage d'or, d'argent et de cuivre, et sous le nom d'*asem* ou d'*électre* un alliage d'or et d'argent.

Une des preuves les meilleures et qui suffirait à elle seule à nous convaincre de la connaissance que les anciens avaient de l'argent, est fournie par l'examen que fit Berthelot des tablettes contenues sous l'une des pierres angulaires du palais de Sargon, à Khorsabad, dans l'antique Chaldée.

Ces tablettes étaient renfermées dans une boîte rapportée en France en 1854 par Place.

Elles étaient gravées d'inscriptions cunéiformes rappelant la fondation de l'édifice (706 ans avant J.-C.). Des sept tablettes contenues dans la boîte, quatre sont au Louvre. La première pèse 167 grammes et est en or; la seconde

pèse 435 grammes et est en *argent pur*; la troisième est en cuivre et la quatrième en carbonate de magnésie. Les deux dernières sont plus lourdes.

Nous savons aussi que les Chinois, sous les dynasties Hia et Chang (de 2400 à 1 200 ans avant J.-C.) admettaient comme moyens d'échange le *métal jaune* (l'or), le *métal blanc* (l'argent) et le métal rouge (le cuivre); mais l'argent ainsi employé n'affectait pas la forme de pièces de monnaies.

Les Péruviens et les Mexicains savaient travailler les métaux précieux depuis un grand nombre de siècles.

Pour nous borner à indiquer les grandes lignes du mouvement de l'industrie de l'argent nous rappellerons que les Phéniciens et les Carthaginois ont exploité les mines de galène argentifère de Malaga et de Carthagène où se trouvait le fameux *puits d'Annibal*; que les Grecs retiraient, au temps de Périclès, de l'argent du sol de l'Attique, des mines du Laurium et de la pointe du cap Sunium; que les Romains, maîtres des principaux gisements de plomb argentifère après les guerres puniques, donnèrent les premiers à l'argent sa valeur et sa place actuelles.

Les riverains de la Méditerranée, les petites républiques italiennes fouillèrent la Sardaigne et l'Etrurie et firent circuler la monnaie d'argent.

De grandes fortunes se firent : Jacques Cœur tenait sa puissance de ses mines d'argent du Lyonnais et du Dauphiné; les Médicis devaient leur prépondérance à leurs richesses minières de Sardaigne et d'Espagne.

Au moyen âge, les Germains découvrirent les gisements argentifères de l'Europe centrale et les exploitèrent sans interruption jusqu'à nos jours, de telle sorte qu'ils furent les plus importants producteurs de l'argent, quoiqu'au moment de la colonisation espagnole en Amérique, les richesses légendaires du Nouveau Monde semblèrent vouloir donner à l'Espagne la première place dans cette grande industrie.

Au XVI^e^ siècle, les banquiers des villes hanséatiques, et les Fugger d'Augsbourg payaient les produits qu'ils faisaient venir de l'Inde et de la Chine avec de la monnaie d'argent, ainsi que les anciens du temps de Pline l'avaient fait autrefois. Pline appelait l'Asie orientale le *puits de l'argent*, la *fosse où va s'enterrer le métal blanc*, et il évaluait à une somme équivalant à vingt millions de francs la valeur de la monnaie d'argent que l'Europe envoyait en Asie pendant les opérations commerciales d'une année.

Humboldt, en 1800, a fait un calcul analogue, mais il a donné le chiffre de cent vingt-cinq millions de francs pour le montant de l'argent européen passant pendant une année dans l'Extrême-Orient.

Lorsque les Espagnols firent la conquête du Nouveau Monde, ils trouvèrent 2000 kilomètres de mines d'argent de part et d'autre des Andes mexicaines, et beaucoup de ces mines étaient formées d'argent natif. Ils les saccagèrent plus qu'ils ne les exploitèrent. On se rappelle les aventures des Cortez et des Montezuma.

Pizarre fut aussi avide et aussi malheureux au Pérou. Le Mexique n'en fournit pas moins, pendant une seule année, à l'Espagne une masse d'argent valant plus de cent millions de francs.

Les mines de Veta-Madre et de Veta-Grande furent encore dépassées par celles de l'État de Nevada et de la Californie.

L'Amérique du Nord a été le théâtre d'une véritable crise industrielle lorsque Comstock découvrit en juin 1853, près du lac Washoë (non loin du grand Lac Salé), une pierre pesante constituée par un bon minerai d'argent.

Sur-le-champ, une ville nouvelle, Virginia City, sortit de terre.

Le filon touchait au pic Davidson. Des champs d'exploitation furent loués aux industriels qui se proposaient.

Ce fut l'origine des *claims* (ou locations) qui favorisèrent les grandes entreprises. Un Calédonien, James Walsh, qui fut l'un des premiers à prouver la valeur du filon, expédia, en 1861, 3000 kilos à San-Francisco, puis acheta 1 800 pieds de filon à 14 dollars le pied. Quelques mois après, le pied valait 1 000 dollars et la fureur de la spéculation commença (1).

La France, comme on le voit, n'a pas joué un rôle marquant dans l'industrie de l'argent. Son sol n'est cependant pas désavantageux à ce point de vue, mais ses mines d'argent nombreuses n'ont jamais été très bien exploitées.

**Préparation mécanique des minerais.** — Il y a lieu quelquefois de séparer le minerai de sa gangue ou simplement de réduire ce minerai en grains pas trop volumineux ; on emploie donc des appareils broyeurs.

Dans d'autres cas, on se contente de classer mécaniquement les petits morceaux de minerai par grosseur et par densité. Ces appareils classeurs sont toujours employés lorsque l'on a fait usage des appareils broyeurs.

Nous avons décrit dans le chapitre destiné à faire connaître les appareils généraux employés dans l'industrie l'appareil broyeur de Blake. Cet appareil peut, avec une force de dix-huit chevaux, traiter quatre-vingts tonnes par jour.

Hall l'a modifié en lui ajoutant une seconde mâchoire mobile du côté opposé de la mâchoire fixe, en sorte que, lorsque l'une des joues mobiles se rapproche de la partie fixe, l'autre s'en éloigne.

Un trommel classeur suit cet appareil.

Nous avons parlé aussi de cylindres broyeurs. Ceux que l'on emploie dans la métallurgie de l'argent ne sont plus cannelés.

On se sert aussi de l'appareil de Blake ou de Hall, où les cylindres ne sont employés qu'à dégrossir le minerai qui est réduit en poudre fine par des bocards associés en batterie de dix. Ces sortes de petits marteaux-pilons verticaux frappent sur des mortiers supportés par des pièces de bois profondément enfoncées dans le sol qui a été tassé au rouleau. On broie soit à sec, soit en présence d'eau. Le minerai qui a été pulvérisé ainsi passe sur des toiles métalliques en laiton n° 30 (c'est-à-dire présentant 900 trous par pouce carré) ou n° 40 (c'est-à-dire présentant 1 600 trous par pouce carré), et la poudre est prise dans la gouttière où elle tombe par une vis d'Archimède qui la conduit plus loin.

Revenons aux pilons dont l'ensemble forme la batterie des bocards pulvérisateurs. Chacun des pilons se compose de la *tige* qui est ronde et en fer, du *mentonnet*, de la *tête* qui est en fonte frettée de deux cercles en fer et de la *semelle* en acier fondu.

Le poids des pilons varie de 320 à 410 kilogrammes. Le nombre des chutes

(1) L. Knab, *Traité de métallurgie*, 252-257, Paris. 1891, Steinheil.

à la minute est de 70 à 90. Un pilon absorbe un cheval de force et produit, par vingt-quatre heures, 900 à 1 000 kilogrammes de poudre de minerai. Il ne faut pas vouloir aller plus vite, car on n'obtiendrait pas des grains aussi fins et l'appareil serait usé trop rapidmeent.

L'alimentation se fait à la pelle dans les petites usines et automatiquement dans les grandes exploitations. C'est le mentonnet qui, lorsque la quantité de minerai baisse sous la tête du pilon, vient à actionner une tige qui soulève, à l'aide de leviers et de contrepoids, un tablier sur lequel pèse le minerai amené par une trémie. Il en résulte que chaque coup de piston fait tomber la quantité voulue du minerai. Les systèmes Tulloch et Challenge ont été les plus répandus parmi les nombreux alimeutateurs mécaniques.

En Amérique, on a quelquefois employé les *arrastres* qui sont des auges circulaires, pavées en pierre dure, sur le fond desquelles frottent des pierres plates et également dures appelées *valadoras*. Il y a quatre de ces pierres pour chaque arrastre, et chacune d'elles mesure 1 mètre sur 0m,40.

Au Chili, on emploie un appareil qui ressemble au moulin à broyer les olives et qu'on appelle *trapiche*.

Le *tintin* est un mortier en pierre de 0m,25 de diamètre avec pilon en fer manœuvré à la main.

Le *marray* est formé de deux pierres : l'une, la pierre inférieure, est concave ; son diamètre est de 0m,90. On y verse le minerai. La seconde pierre est une sphère de 0m,60 ; elle est destinée à écraser le minerai. Aussi est-elle munie de deux hampes en fer qui la réunissent à une poutre de 8 mètres de longueur, aux extrémités de laquelle sont assis deux hommes qui lui impriment un mouvement de bascule et de rotation.

Je citerai encore les *broyeurs Carr et Vapart* basés sur la force centrifuge ; j'insisterai un peu sur le pulvérisateur Sturtevant qui a été très apprécié en Amérique où il a supplanté souvent les autres. Dans cet appareil, la matière est pulvérisée par son propre frottement entre deux couronnes métalliques tournant en sens inverse. L'ensemble des deux couronnes est contenu dans un tambour formé de deux cylindres concentriques. La surface du cylindre extérieur est formée d'un tamis par lequel sort la poussière obtenue. Le tambour porte à sa partie supérieure une trémie d'alimentation et à sa partie inférieure une trémie où tombe la matière pulvérisée.

L'appareil traite 226 à 4 500 kilogrammes à l'heure suivant ses dimensions. Le tamis a 250 mailles au décimètre carré. On emploie de 10 à 75 chevaux de force selon que le nombre des tours est de 850 à 2 600 à la minute.

Le *pulvérisateur cyclone*, employé depuis l'année 1890 pour le même usage, se compose de deux batteries en forme d'hélice, montées sur deux arbres un peu inclinés et tournant avec une vitesse de 1 000 à 3 000 tours à la minute. La chambre dans laquelle ils se meuvent a la forme de deux cônes juxtaposés par leur base. L'air comprimé arrive par deux ouvertures en forme de coudes. Il se produit de violents tourbillons et la matière est broyée par les chocs produits. La force employée est de 8 à 50 chevaux selon que la quantité de matière traitée en une heure est de 200 à 4 000 kilogrammes.

A côté des appareils dont le but est de diviser le minerai en menus grains, nous devons considérer ceux qui n'ont d'autre but que de classer

les poudres naturelles ou artificielles par fragments de même grosseur.

Nous avons déjà parlé des *trommels-classeurs*.

Les *cribles mobiles*, à bras ou à mécanique, sont des tamis auxquels on imprime des secousses (une ou deux par seconde, pendant cinq à dix minutes consécutives).

Il y a des cribles hydrauliques fort employés aux États-Unis (système John-Collom).

On a imaginé le *vanner* ou *frue vanning machine* qui est telle, que la poudre à trier tombe avec de l'eau sur une toile caoutchoutée sans fin inclinée, et glissant de sorte que les parties les plus lourdes de la poudre de minerai qui y adhèrent soient remontées contre le sens de l'eau qui s'écoule en entraînant les parties les plus légères. Lorsque les portions denses ont été amenées à une hauteur déterminée, elles sont rencontrées par une brosse qui les met de côté.

Cet appareil, employé en Amérique, traite 300 kilogrammes de substance à l'heure.

## EXTRACTION DE L'ARGENT

On extrait le plus souvent l'argent du plomb argentifère ou plomb d'œuvre qui provient de l'extraction du plomb des galènes argentifères. Nous avons donc à envisager ce premier cas; puis nous parlerons des procédés qui sont employés dans les cas de minerais spéciaux.

### Extraction de l'argent du plomb d'œuvre.

Le principe de la méthode est fondé sur ce fait, que, si on fond le plomb d'œuvre, qu'on maintienne la température du rouge et que l'on injecte sans cesse un courant d'air sur la masse fondue, il se forme de l'oxyde de plomb que l'on peut faire écouler et aussi faire absorber par la sole du four, et il reste de l'argent à peu près pur. Si le plomb est trop pauvre en argent, il peut être nécessaire de l'enrichir ; nous verrons comment on y parvient.

Nous aurons à étudier successivement :

Les fours de coupellation; la préparation de la coupelle; la manière de conduire l'opération; les coupellations partielles; la méthode du filage; la coupellation dans les fours anglais ; la question économique et celle de la revivification des litharges.

**Fours de coupellation.** — Les fours de coupellation sont des fours à réverbère dont la sole doit être refaite souvent. Il faut donc ou bien pouvoir pénétrer largement dans le four pour y travailler la sole, ou bien pouvoir retirer la sole au dehors du four.

Les fours allemands sont construits de manière à réaliser la première disposition et les fours anglais de sorte qu'ils satisfassent à la seconde condition.

Dans les fours allemands, la sole est circulaire ou ovale. Les deux tuyères visent le centre de la sole. Presque en face des tuyères, et cependant placée de manière à ne pas recevoir le vent, est située la porte. Sur le côté se trouve

le rampant qui permet de recueillir les produits de condensation des fumées. La voûte du four est percée d'une large ouverture fermée par un couvercle de tôle garnie d'argile ou par un châssis de fer supportant des briques. Le couvercle est mobile et peut être manœuvré par un système de poulies. Les ouvriers peuvent ainsi pénétrer dans le four. Les fours allemands sont faits pour recevoir une charge de 7 à 8 tonnes de plomb d'œuvre.

En Bohême, on fait depuis une quinzaine d'années des fours qui contiennent jusqu'à 22 tonnes. Leur toit est formé d'une partie centrale qui est fixe et qui contient le rampant, et de deux parties latérales mobiles qui peuvent s'ouvrir. Trois tuyères donnent le vent et deux portes suffisent à effectuer le travail.

Dans les fours anglais, la sole ovale et formée de matières marneuses est portée par un châssis de fer qui est monté sur un truc à roues. On peut donc retirer la sole du four et la remplacer lorsqu'elle est usée.

La tuyère et le portillon sont aux deux extrémités du grand axe.

Sur le côté se trouve un chenal qui donne passage au plomb liquide qui est fondu dans un four collatéral.

Dans tous ces fours, la coupelle, c'est la sole.

On doit éviter les pailles, brins de bois, toutes les matières organiques qui en brûlant provoquent des fissures par lesquelles le plomb argentifère coulerait.

On emploie les matières basiques. On a pris longtemps les cendres d'os. A présent, on prend la marne ou la chaux additionnée de 15 à 20 p. 100 d'argile. Ce mélange durcit par la chaleur, tandis que la chaux seule deviendrait trop poreuse. On bat la sole, après que chaque couche est étalée, avec une dame en fer rougie au feu.

Les tuyères sont terminées par un papillon qui force l'air à raser le bain. Elles débitent 5 à 10 mètres cubes à la minute sous une pression de 10 à 15 millimètres de mercure.

Si on prend le four allemand, on introduit 5 à 8 tonnes de plomb d'œuvre à la fois en saumons séparés les uns des autres par des bottes de paille (cette paille, qui brûle vite en dehors de la sole, n'a pas l'inconvénient de celle mélangée à la terre de la sole). Il ne faut pas serrer trop les saumons les uns contre les autres. On ferme alors les valves du toit.

Après deux à trois heures, il y a fusion générale et formation de crasses (abzugs) formées d'oxydes de fer, de cuivre et de plomb qu'on enlève.

On donne alors le vent (5 à 10 mètres cubes par minute) pour oxyder 150 à 200 kilogrammes à l'heure. Il se forme d'autres crasses (abstrichs), litharges noires. Les abzugs + abstrichs = 5 p. 100 du poids du plomb d'œuvre.

Puis, la litharge jaune ou rouge apparaît. Les rouges sont plus estimées et se forment si le refroidissement est lent. Elles possèdent $0^{gr},5$ à 1 gramme d'argent pour 100 kilogrammes; les dernières litharges ont jusqu'à 5 grammes d'argent.

Pour ne pas volatiliser le plomb, on ne chauffe fort qu'à la fin; on note alors le phénomène de l'éclair quand la litharge est en quantité insuffisante pour couvrir l'argent.

On refroidit rapidement avec de l'eau et on le retire. On refait la sole qui

contient jusqu'à 60 p. 100 d'oxyde de plomb et qui sert comme minerai de plomb. La coupellation avec le four allemand dure trois ou quatre jours.

*Coupellations partielles.* — On peut arrêter la coupellation lorsque l'on a un alliage à 6 p. 100 d'argent et continuer dans un four plus petit. A Tarnowitz, on fait l'opération en trois fois. On prépare successivement :

1° Un alliage à 10 p. 100, la sole ne retient que de la litharge ;

2° Un alliage à 60 p. 100 environ ; la sole retient de l'argent et du bismuth qui seraient dilués dans la grande sole si on avait continué dans le premier four anglais ;

3° Un argent à 96 p. 100 dans un four petit où l'on observe alors l'éclair.

Les avantages sont d'avoir des masses assez considérables de matières dans des fours pas trop grands qui, s'il restait peu de matière à traiter, coûteraient trop cher à chauffer.

Il est vrai que l'on peut ajouter des saumons de plomb d'œuvre à mesure que l'on retire de la litharge.

L'opération qui consiste à introduire ce nouveau plomb s'appelle *le filage.*

Ainsi, on traite 25 tonnes au lieu de 7 ou 8 dans une même manipulation ; l'expérience apprend pour chaque four sur combien il faut opérer et quel est le poids à donner au gâteau d'argent ; mais on souille les litharges pures de nouveaux abstrichs ; il est préférable d'opérer dans des grands fours pouvant contenir 25 tonnes d'un coup.

Dans la coupellation par méthode anglaise, on opère toujours par filage et on réduit le plomb d'œuvre (préalablement fondu dans la chaudière collatérale) au vingtième de son volume. Tous les plombs riches obtenus ainsi seront retraités ensemble sur une sole renouvelée ensuite.

L'oxydation se fait sur 100 à 150 kilogrammes de plomb par heure. La sole reçoit 200 à 400 kilogrammes de plomb à la fois. On traite alors le plomb riche provenant de 4 à 5 tonnes de plomb d'œuvre.

Meilleur et plus économique que le four allemand, sauf pour la production de la litharge qui est moins pure (à cause du filage), ce procédé est à recommander si les plombs sont purs.

*Consommation et frais des méthodes.* — On peut prendre des combustibles médiocres pourvu qu'ils soient à longues flammes. Les lignites donnent des fumées qui gênent la surveillance des opérations. On brûle les lignites cependant en Allemagne ainsi que le bois.

Pour 1 tonne de plomb traité on prend 350 kilogrammes de lignite ou de bois ou 220 kilogrammes de houille.

Au four allemand à gaz le poids de houille descend à 180 kilogrammes, et à 150 kilogrammes au four anglais.

Pour la soufflerie, il faut 60 à 70 kilogrammes de charbon. Pour la sole, on dépense un dixième de mètre cube de marne par tonne de plomb traité. La main-d'œuvre est de 1 journée et demie à 2 journées (un peu moins en Angleterre).

Les frais spéciaux sont de 10 à 20 francs, avec 10 francs en plus pour les frais généraux, l'amortissement et le roulement.

En tenant compte du déchet du plomb (différence entre le poids du plomb marchand qu'on obtient et celui qu'on pourrait vendre si on n'en retirait pas

l'argent), déchet qui est de 7 à 8 p. 100, on arrive à 55 francs ou à 65 francs de frais par tonne de plomb traité.

Il faut que ce plomb ait eu 30 à 40 grammes d'argent au moins pour 100 kilogrammes pour que l'opération puisse être faite avec profit. En pratique on ne prend que les plombs riches et enrichis à 1 kilogramme ou à $1^k,5$ d'argent pour 100 kilogrammes de plomb d'œuvre.

Pour revivifier les litharges, on chauffe, en Angleterre, les litharges avec 6 p. 100 de charbon près du pont du four à réverbère, et on chauffe à une température inférieure à celle de la fusion de la litharge (petit rouge).

Le plomb coule sur la sole inclinée et est recueilli à la partie déclive de la sole et en avant du rampant.

On opère sur 8 à 10 tonnes d'oxyde de plomb en vingt-quatre heures avec un déchet de 3 à 4 p. 100 de plomb. On compte 4 à 5 francs comme frais par tonne de litharge.

En Allemagne, on se sert de fours à manche de $1^m,50$ de hauteur qui traitent 15 tonnes en vingt-quatre heures. Il faut 200 à 300 kilogrammes de charbon. On a une réduction plus complète mais un plomb moins pur et des frais plus grands (10 francs).

Les abstrichs refondus à part donnent un plomb impur qui sert pour le plomb de chasse et les caractères d'imprimerie.

**Pattinsonage ou procédé de « cristallisation ».** — Quand on fond un alliage de plomb pauvre en argent et qu'on le laisse refroidir, ce qui se dépose d'abord ce sont des cristaux de plomb presque pur, tandis que le liquide contient presque tout l'argent et aussi les autres métaux (Au, Zn, Fe, Sb, As, S). On écume ainsi successivement des alliages pauvres et de plus en plus riches cependant en argent et on laisse un *plomb-mère* riche en argent.

On ne peut enrichir à plus de 2 250 grammes d'argent pour 100 kilogrammes d'alliage ; souvent on s'arrête à 1000 ou 1500 grammes. On coupelle le plomb-mère ; le plomb écumé, c'est le plomb marchand obtenu sans passer par la litharge à revivifier.

A 2 250 grammes pour 100 kilogrammes, le plomb-mère ne donne plus de cristaux à écumer ; l'alliage se fige par refroidissement.

Les nombreux produits intermédiaires de chacune des opérations successives ne sont pas traités à part, mais on réunit ceux qui ont des teneurs peu différentes.

Certains éléments donnent avec l'argent des alliages qui se solidifient et qui entraîneraient de l'argent dans le plomb cristallisé que l'on écume. Ce sont surtout le zinc, l'arsenic et l'antimoine. Alors, avant le pattinsonage, on fait un raffinage préalable.

Pour cela, on chauffe 10 à 15 tonnes dans un four à réverbère (à Freyberg) avec une tuyère qui souffle sous la grille.

La sole a $2^m,85$ de long sur $2^m,15$ de large et $0^m,48$ de profondeur. Les crasses sont écumées. Si ces plombs sont très impurs et contiennent du cuivre, on prend le four à réverbère (à Lautenthal), dont la sole inclinée aboutit à un bassin où le plomb liquaté va rouler. La sole a $1^m,70$ sur $1^m,60$ dans sa partie inclinée.

Nous avons à nous occuper maintenant de la marche des opérations dans le pattinsonage, puis du pattinsonage à la vapeur. Enfin, nous étudierons la désargentation par le zinc, puis le traitement des minerais spéciaux; enfin nous donnerons quelques détails sur le traitement par amalgamation.

*Marche des opérations.* — On fond, dans des chaudières en fonte, 8 à 12 tonnes de plomb; on écume les crasses, puis on laisse refroidir en activant le refroidissement au besoin en jetant de l'eau froide.

On écume les cristaux avec une écumoire très lourde suspendue avec une chaîne à une potence mobile.

Les cristaux une fois séparés, on puise le plomb liquide avec une grande cuiller et on le verse dans une chaudière, soit pour être traité, soit pour être coulé en saumons et mis en réserve.

L'opération demande quatre heures en tout (dont deux heures pour l'écumage). Il faut employer deux ouvriers et 100 kilogrammes de houille. La chaudière dure trois mois, et elle a $1^{m},50$ à 2 mètres de diamètre. Elle est portée par un anneau de fer soutenu par les montants du four.

*Travail par batterie.* — On peut disposer les chaudières par couples ou par batterie. Dans ce second cas on alimente sans cesse la première chaudière de plomb nouveau ; on verse dans la chaudière de gauche le plomb fondu et on place les cristaux dans la chaudière de droite.

Ce procédé permet un travail à peu près continu. La première chaudière travaille d'une manière continue, les autres ne font leur fusion que lorsqu'elles sont remplies.

Il faut pour ce procédé avoir au moins 300 tonnes par mois à traiter.

*Travail par couples.* — Les frais de premier établissement sont moindres ; ceux relatifs au combustible et à la main-d'œuvre sont les mêmes, mais il faut conserver beaucoup de produits en magasin.

On opère ainsi : Dans la première chaudière on fond le plomb d'œuvre. On écume les cristaux que l'on met dans la seconde chaudière.

Le liquide de la première chaudière est coulé et conservé.

Les cristaux ainsi mis dans la seconde chaudière sont additionnés de nouveau plomb d'œuvre et fondus. On écume les nouveaux cristaux et on les met en magasin, et le liquide de cette seconde fusion est mis dans la première chaudière où on lui ajoute du nouveau plomb d'œuvre ; puis l'on recommence. C'est toujours la partie liquide qui est sortie de la première chaudière pour aller en magasin, et toujours les cristaux qui sont sortis de la seconde pour aller en magasin. Ce sont toujours des cristaux qui sont versés de la première dans la deuxième et c'est du liquide qui est versé de la deuxième dans la première.

En sorte que l'on a des séries de produits intermédiaires en magasin que l'on retraite ainsi séparément à leur tour de la même manière.

Chaque fusion donne 1 à 2 p. 100 de crasses oxydées; à la fin du traitement cela fera 20 p. 100. On les réduit par le charbon au four à réverbère avec 15 à 20 p. 100 de charbon. Elles renferment 90 à 95 p. 100 de plomb. La perte totale de plomb par le pattinsonage (sans compter le raffinage) est de 2 à 4 p. 100 du plomb.

Les frais totaux de pattinsonage sont au plus de 55 francs et au moins de 30 francs en général, quelquefois de 20 francs en Angleterre.

*Pattinsonage mécanique.* — Au lieu d'écumer les cristaux, ce qui se fait

lentement à cause du poids de l'écumoire, on recueille la partie fondue.

Il y a une chaudière supérieure où on fond le plomb d'œuvre ; une inférieure où ce liquide s'écoule et se refroidit tout en étant agité sans cesse par un système d'ailettes disposées en deux sens contraires. Là se forment les cristaux et le liquide qui peut être écoulé dans des lingotières placées dans le sol de l'usine.

Le bain est couvert par une cloche mobile qui empêche les vapeurs du plomb de s'en aller dans l'air. On peut prendre l'appareil de M. Boudehen.

*Pattinsonage à la vapeur. Procédé Luce et Rozan.* — Les petits cristaux agités par la vapeur d'eau (sous 3 ou 4 atmosphères) sont plus purs que ceux de l'opération ordinaire. Ce procédé économique, de 50 p. 100 environ, remplace aussi l'affinage qui doit précéder le pattinsonage, à moins qu'il n'y ait jusqu'à 1/2 p. 100 d'antimoine.

Une chaudière fond un plomb d'œuvre qui est versé fondu dans une seconde qui contient les *cristaux* d'une opération précédente. On y envoie le jet de vapeur. Tout fond, puis les crasses apparaissent. On les écume, puis les cristaux se forment. On soutire le liquide et on laisse les cristaux.

On part d'un plomb de richesse déterminée et variable dans chaque série d'opérations.

On fond 9 à 10 tonnes de plomb dans la première chaudière et on laisse 5 tonnes de cristaux dans la deuxième à chaque opération.

On fait 13 opérations en vingt-quatre heures, ce qui donne 6 à 7 tonnes de plomb marchand par jour, quand on traite des plombs à 123 grammes d'argent.

On brûle 120 kilogrammes de houille dont 90 kilogrammes pour la fusion et 30 pour la production de la vapeur. — Trois ouvriers par appareil suffisent.

**Désargentation du zinc.** — Karsten (1842) a découvert que, à 412°, température de fusion du zinc, si on fond du plomb d'œuvre avec du zinc il se forme à la surface un alliage facile à séparer, contenant tout l'argent allié à du zinc et à du plomb.

Cet alliage est distillé, le zinc s'en va. L'alliage de plomb et d'argent restant peut être coupellé. Le plomb dont on a séparé l'alliage triple de plomb, d'argent et de zinc a besoin d'être affiné pour être débarrassé de son zinc qu'il renferme en petite quantité. Trois opérations sont nécessaires :

1° Zingage ; 2° traitement de l'alliage riche ; 3° raffinage du plomb pauvre.

Ce procédé est plus rapide et plus complet que le pattinsonage.

1° *Zingage.* — On fait passer au zingage directement le plomb d'œuvre, à moins qu'il ne contienne plus de 1 p. 100 d'antimoine.

On fond 12 à 15 tonnes de plomb d'œuvre (28 tonnes en Amérique) dans des chaudières hémisphériques de $1^m,10$ à $1^m,60$ de diamètre et de $0^m,60$ à $0^m,80$ de hauteur (rayon). Il se produit des crasses contenant du fer, de l'arsenic, etc. : on les enlève.

On ajoute le zinc en trois fois (il en faudrait une fois et demie plus si on opérait en une fois). Le zinc est contenu dans une boîte en fer percée de trous et plongée au fond du bain de plomb liquide. On brasse une demi-heure, on laisse reposer trois heures.

On laisse baisser la température pour que l'alliage se solidifie, puis on remue.

On rechauffe et, quand tout est fondu, on ajoute la deuxième charge de zinc.

La quantité de zinc varie de 1 à 2 p. 100. Il faut environ dix fois plus de zinc que d'argent pour les teneurs moyennes.

Si le plomb renferme de l'or et du cuivre, ces métaux passent les premiers dans les alliages de zinc. Dans ces cas on met d'abord peu de zinc qui les enlève, puis la seconde addition de zinc retient presque seule l'argent.

Le zingage dure vingt-quatre heures. Le charbon représente 5 p. 100 du poids de plomb. La chaudière est desservie par deux ouvriers.

*Traitement de l'alliage riche.* — Le poids est de 2 à 3 tonnes au plus, mais il contient surtout du plomb. On le refond au petit rouge dans un four à réverbère. L'excès de plomb avec un peu de zinc s'écoule, il sert ainsi à alimenter les chaudières. L'alliage riche peu fusible contient 50 p. 100 de plomb, 35 à 40 p. 100 de zinc, 3 à 5 p. 100 d'argent avec un peu d'antimoine et d'arsenic.

On peut le refondre au four à manche avec des scories ferrugineuses ou plombeuses pour scorier le zinc, puis le coupeller.

Le poids des scories est une fois et demie le poids de l'alliage. On marche à basse température et on recueille les vapeurs dans des chambres de condensation qui retiennent un peu d'argent.

On passe 2 tonnes d'alliage en vingt-quatre heures avec 30 p. 100 de coke comme combustible.

Les scories contiennent 33 p. 100 de silice, 66 p. 100 d'oxyde de fer, 1 à 2 grammes d'argent par 100 kilogrammes. On les refond avec des crasses pauvres pour en extraire le plomb qui repasse au zingage.

*Raffinage à la vapeur.* — Si on fond l'alliage (Pb + Zn + Ag) au rouge et qu'on fasse traverser le bain par de la vapeur d'eau surchauffée à 4 ou 5 atmosphères, le zinc s'oxyde, le plomb n'est pas attaqué beaucoup et l'argent reste avec le plomb que l'on passe à la coupelle. Les oxydes entraînés par la vapeur d'eau se plaquent sur le couvercle. On prend l'appareil Cordurié. Ces oxydes sont mêlés à la charge de coupellation dans le Hartz, au moment où la masse est bien fondue et où il y a déjà de la litharge formée qui dissout et entraîne l'oxyde de zinc. L'argent contenu dans ces oxydes s'incorpore au plomb non encore oxydé.

On a imaginé un traitement des oxydes par l'ammoniaque à Lautenthal dans le Haut-Hartz ; c'est le procédé Cordurié-Snabel.

On fait une liqueur contenant 6 p. 100 d'ammoniaque et 6 p. 100 de gaz carbonique. Elle dissout l'oxyde de zinc d'où on peut l'extraire par évaporation ; c'est le blanc de zinc. Le résidu formé d'oxyde de plomb et d'argent est chargé dans les fours à coupellation.

La réaction se fait dans des tonneaux fermés cylindriques en fer avec agitateurs. Douze heures sont suffisantes pour 2 tonnes d'oxydes.

Au Havre, on se sert quelquefois d'un traitement à l'acide chlorhydrique. On tamise les oxydes et on les mêle au plomb d'œuvre riche. On traite par l'acide chlorhydrique froid à 12° Baumé. L'oxyde de zinc est dissous ; le plomb, l'antimoine et l'argent donnent des chlorures et oxychlorures insolubles qu'on recueille ; on les refond avec de la chaux et du charbon, ce qui donne du plomb qui repasse au zingage. Ce procédé donne des vapeurs arsenicales dangereuses si le plomb contient de l'arsenic.

Dans le procédé Herbst frères, on sépare le zinc par chloruration.

On maintient 1500 kilogrammes d'alliage riche additionnés de 450 kilogrammes de carnallite de Stassfurt et de 150 de sel ammoniac à 400° pendant trois jours. On obtient du plomb à coupeller et une scorie de chlorures de (K + Zn) que l'on peut encore refondre avec du plomb pour l'épuiser.

Dans le procédé Pirath et Yung, à Call (Eiffel) et à Braubach-sur-le-Rhin, on chlorure avec du chlorure de plomb.

Dans le procédé de distillation américain (dérivé du procédé de Karsten), on distille les crasses riches avec du charbon en poudre, ou du coke menu et de la houille menue dans des cornues de graphite de $0^m,80$ de haut et $0^m,07$ d'épaisseur au fond, piriformes et placées dans des fours petits et quelquefois oscillants.

Les cornues sont faites avec 75 p. 100 d'argile et 25 p. 100 de graphite; elles sont chargées de 125 à 200 kilogrammes de substance mêlée de $1^{kg},5$ à $2^{kg},5$ de bois menu. On leur adapte une allonge en argile ovoïde. On chauffe au rouge blanc pendant huit à dix heures. Le zinc volatil est recueilli dans une poche. Le plomb et l'argent sortant des cornues vont à la coupellation anglaise.

Les écumes cuivreuses et aurifères peuvent être traitées par les procédés précédents : l'or reste avec l'argent. On prend cependant surtout la méthode de scorifications qui enlève beaucoup de cuivre, lequel gêne la coupellation.

Si les écumes n'ont pas plus de 1 p. 100 de cuivre, les deux tiers du métal passent dans les oxydes riches et se dissolvent dans l'ammoniaque. On l'en précipite par le zinc avant d'évaporer la solution.

*Raffinage du plomb pauvre.* — On l'affine par un courant de vapeur d'eau qui traverse la masse fondue. On fait cela dans une chaudière recouverte d'un dôme que l'on ne retire qu'à la fin, et encore si le plomb renferme de l'antimoine pour faciliter son oxydation. La vapeur passe pendant deux à trois heures, mais avec le chauffage, la coulée, le nettoyage, l'opération dure un jour. On brûle 4 à 5 p. 100 de charbon.

Les crasses qui se forment contiennent surtout des oxydes de zinc et de plomb; on les réduit à part au four à cuve avec des scories.

Dans le procédé Herbst, on traite le plomb pauvre pendant vingt-quatre heures par 150 kilogrammes de sulfate de plomb et 50 kilogrammes de chlorure de sodium. Le zinc passe dans la scorie en devenant du chlorure $ZnCl^2$. On ajoute de la chaux et on chauffe douze heures pour enlever l'antimoine.

En résumé, l'on peut dire que le procédé Cordurié avec traitement des oxydes à l'ammoniaque employé au Harz paraît le meilleur; il coûte plus cher que la fusion au four à cuve : 42 francs + 12 francs (pour amortissement du matériel), soit 54 francs, tandis que la fusion coûte 30 francs. Mais on a 104 à 105 d'argent au lieu de 101 à 102 et une perte de plomb de 1 p. 100 au lieu de 2,25 p. 100, et puis on a du blanc de zinc dans la proportion de 10 kilogrammes de ZnO pour 13 kilogrammes de zinc employé; donc le procédé Cordurié est meilleur.

Les résultats du zingage peuvent s'exprimer ainsi : 120 à 200 kilo-

grammes de houille par tonne; perte en plomb de 2 à 6 p. 100 suivant le soin; perte en argent = 4 p. 100; frais spéciaux de zingage = 17 francs au Havre (procédé Cordurié), 18 francs à Newcastle.

Comparé au pattinsonage, il y a un tiers d'économie de main-d'œuvre et de combustible, moitié d'économie sur les frais de premier établissement; il y a aussi économie sur l'étendue des magasins, mais les produits accessoires sont plus difficiles à traiter.

**Procédés divers de désargentation par le zinc.** — M. *Sieger* met 18 kilogrammes de coke + 30 kilogrammes de scories des fours à puddler + 100 kilogrammes d'alliage riche (Pb + Zn + Ag), dans un haut fourneau. Le zinc est volatilisé et scorifié. L'alliage fondu est coupellé.

MM. *Marquez et Millan* traitent l'écume (alliage riche fondu) par l'acide chlorhydrique étendu. On décante. Le résidu contient l'argent, la liqueur précipite du carbonate de zinc si on lui ajoute du carbonate de soude.

La *Compagnie générale des Mines de Gênes* traite, dans des fours à réverbère, sur un banc de plomb de quelques centimètres d'épaisseur, l'alliage additionné d'une couche de litharge et chauffe à fusion. Le zinc forme à la surface une crasse que l'on enlève. On coupelle le plomb et l'argent.

M. *Moroy* fond l'alliage triple avec de la litharge et obtient trois couches : du plomb argentifère que l'on coupelle, de l'oxyde de plomb en excès et de l'oxyde de zinc à la surface.

Certains métaux ont été essayés pour désargenter aussi bien que le zinc, ce sont : le magnésium (trop cher), l'aluminium, moins rapide, et le sodium qui ne donne rien.

L'aluminium à 35 p. 100 mêlé à 65 p. 100 de magnésium est excellent; les écumes riches en argent se séparent facilement du plomb; 5 p. 100 d'aluminium donnent déjà de bons résultats.

La société *Deutsche Gold und Silber Scheideanstadt* de Francfort-sur-le-Mein a pris un brevet (1), pour enlever directement l'argent du plomb d'œuvre en ajoutant un alliage de zinc et d'aluminium au plomb fondu.

L'aluminium, même à la dose de 2 p. 100 du poids du zinc, rend ce dernier moins oxydable et plus apte à s'allier à l'argent. Il peut y avoir intérêt à porter à 6 p. 100 du poids du plomb d'œuvre la quantité de zinc ajoutée.

Deux années plus tard la même société prenait un second brevet (2) ayant pour but de préciser les conditions dans lesquelles l'alliage zinc-aluminium doit être employé. La proportion de l'alliage varie avec la teneur en argent du plomb traité. Ainsi :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Pour une teneur de | 0,1 p. 100 | d'argent on prend | 1 p. 100 | de l'alliage. |
| — | 0,2 | — | 1,2 | — |
| — | 0,4 | — | 1,4 | — |
| — | 0,7 | — | 1,7 | — |

La température du plomb argentifère à laquelle on fera l'addition de ce alliage dépendra aussi de la proportion d'argent du bain. Dans les cas susindiqués, ces températures seront de 450°, 480°, 510° et 550° centigrades.

(1) Brevet allemand D. n° 4332. Inscrit le 28 juin 1890. Exposé le 6 novembre 1890
(2) Brevet allemand D. 5129, 5 mars 1892-25 avril 1892 (addition au précédent).

Il convient de couler l'alliage à la surface du bain et de l'y faire pénétrer par une agitation dirigée de bas en haut, afin d'éviter l'agitation de la surface qui doit rester brillante. Ce moyen permet de réduire à très peu de chose la quantité des oxydes formés.

*Honold*, à Stolberg, a pris un brevet (1) pour un procédé mécanique de désargentation par le zinc qui consiste à faire circuler le plomb d'œuvre fondu dans un système de compartiments où il se mêle d'abord au zinc, puis dans d'autres où il dépose l'alliage de zinc et d'argent, et enfin dans d'autres encore dans lesquels, sous l'influence de la vapeur d'eau, le zinc et l'antimoine sont oxydés et transformés en une écume d'oxydes que l'on retire.

Les compartiments sont formés par des chaudières coniques munies de cloisons partant du haut et n'arrivant pas jusqu'au fond et d'autres cloisons partant du fond et ne montant pas jusqu'en haut.

*Foerster*, à Berlin, a breveté (2) un procédé dans lequel le plomb argentifère est traité par un courant d'air contenant un excès d'oxygène, dans un appareil rappelant la cornue Bessemer. La cornue est chauffée à l'avance et elle est garnie d'un revêtement basique (dolomie calcinée). On y verse le plomb fondu et on lance le courant d'air. La chaleur de la combustion suffit à maintenir la fusion. On coule ensuite l'oxyde de plomb fondu et l'on recueille l'argent ou un alliage riche de plomb et d'argent.

Ce procédé serait le seul donnant toute la litharge sous la forme cristallisée.

Une *société anglaise* a breveté, en Allemagne (3), un procédé d'extraction de l'argent du plomb d'œuvre avec production de plomb pauvre et de chlore. Cette méthode consiste à oxyder le plomb, à transformer l'oxyde de plomb en chlorure et l'argent également en chlorure; on extrait le chlorure d'argent par le sel marin. Le chlorure de plomb est soumis ensuite à l'électrolyse.

W. Feit (4), à Langelsheim (Harz), s'est proposé d'enrichir le plomb argentifère en oxydant ou en sulfurant le plomb, puis il séparait l'oxyde formé par la fusion ou par un acide. Il restait un alliage riche.

### Désargentation des mattes argentifères ou du cuivre argentifère.

Ces produits ne sont plus traités par la *fonte plombeuse* et par l'*amalgamation*, qui ne s'emploient plus que pour des *minerais spéciaux*. Pour les mattes et le cuivre argentifères on cherche ou bien à dissoudre l'argent ou bien à dissoudre les autres métaux (Fe, Cu). D'où deux méthodes :

1° Le *procédé Augustin* : on dissout l'argent à l'état de chlorure double. Dans le *procédé Ziervogel*, on dissout les autres métaux et l'argent à l'état de sulfates.

2° *Les méthodes dans lesquelles l'argent n'est pas dissous.*

(1) Brevet français n° 211167.
(2) Brevet allemand R. 6757, 22 juillet 1891-9 mai 1892.
(3) *Foreing chemical and electrolytic syndicate limited, London.* Brevet allemand 9741, 10 août 1894-27 avril 1894.
(4) Brevet anglais n° 16735, ? août 1898.

**Procédé Augustin.** — Les mattes doivent avoir au moins 50 p. 100 de cuivre. On les enrichit au Mansfeld jusqu'à 70 p. 100; — trois opérations :

1° *Chloruration;* 2° *dissolution du chlorure;* 3° *précipitation de l'argent.*

1° *Chloruration.* — La chloruration se fait dans un four à deux soles. Sur la supérieure on grille le minerai, ce qui donne des sulfates, celui d'argent étant le plus stable ; on s'arrête lorsque la matière ne se dissout plus en bleu dans l'eau, car cela montre que le sulfate de cuivre est déjà décomposé et que le sulfate d'argent pourrait commencer à l'être ; à cause du chauffage inégal il peut y avoir un peu d'argent produit.

On charge 200 à 250 kilogrammes à la fois. La sole a 4 mètres carrés. Le minerai est finement pulvérisé et mis sur 2 centimètres d'épaisseur.

Ensuite, on fait tomber la charge sur la sole inférieure et on ajoute 5 à 10 p. 100 de sel marin.

Les sulfates se transforment en chlorures. L'argent métallique, sous l'influence de l'oxygène naissant produit par la décomposition des peroxydes et du chlore naissant produit par la décomposition des perchlorures, devient aussi du chlorure d'argent comme le sulfate.

Un four à double sole traite une tonne en vingt-quatre heures avec deux ouvriers; — on brûle 1 100 à 1 200 kilogrammes de bois.

2° *Dissolution.* — On emploie des cuves à doubles fonds en bois. On verse 500 kilogrammes de matte grillée sur la toile. On verse du chlorure de sodium en dissolution à 22 p. 100. On chauffe à 50°-60° par la vapeur. On fait passer 5 à 6 mètres cubes de dissolution. On a laissé macérer plusieurs heures. L'opération dure quinze heures.

Le chlorure d'argent soluble dans le chlorure de sodium s'en va. Le résidu garde 8 à 10 grammes d'argent par 100 kilogrammes, soit une perte de 4 p. 100 sur les mattes traitées. Le fer et le cuivre restent à l'état d'oxydes dans ce résidu. On les lave à l'eau chaude, on les fond pour « cuivre noir ». L'opération dure vingt-quatre heures pour ce second lavage.

3° *Précipitation.* — La dissolution s'écoule dans des cuves en gradins. Les premières contiennent du cuivre qui précipite l'argent, les secondes du fer qui précipite le cuivre, lequel est remis dans les premières pour précipiter une nouvelle quantité d'argent. Les troisièmes sont laissées à l'air où le fer en dissolution se peroxyde et se précipite. La liqueur peut alors resservir.

Les frais par tonne de matte sont de 110 à 130 francs. Le procédé est utilisé en Hongrie.

**Procédé Ziervogel.** — Ici, on grille le sulfure d'argent pour en faire du sulfate qu'il ne faut pas décomposer par la chaleur, opération que l'on réussit en laissant un peu de sulfate de cuivre non décomposé. L'arsenic et l'antimoine nuisent en donnant des composés insolubles. Il faut avoir des mattes pures et contenant 65 p. 100 de cuivre au moins.

On fait la dissolution dans des bacs ou cuves. On opère sur 250 kilogrammes de matte. On chauffe à 70° et on fait passer 2 à 3 mètres cubes d'eau. Le résidu retient 15 p. 100 d'argent pour 100 kilogrammes de résidu. La liqueur est précipitée comme dans le *procédé Augustin.*

Les frais spéciaux à ce procédé sont de 70 francs par tonne. L'avantage sur le procédé Augustin est l'économie de chlorure de sodium et de la durée du grillage, mais on perd plus d'argent (jusqu'à 25 grammes par 100 kilogrammes, si l'on opère sans soin).

**Méthodes dans lesquelles l'argent n'est pas dissous.** — A Freiberg on traite des mattes contenant, en plus du soufre, 75 p. 100 de cuivre, 4 à 5 p. 100 de plomb et 0,5 de fer et un peu d'argent, par 200 kilogrammes d'acide sulfurique à 40° et 200 kilogrammes d'eaux vitrioliques pour 100 kilogrammes de matte. L'acide sulfurique ne doit pas contenir d'arsenic ; on opère à 80° pendant cinq heures. La matte ainsi traitée a d'abord été grillée à mort de telle sorte que l'oxyde d'argent a été décomposé.

Le résidu de l'attaque par l'acide sulfurique est alors formé de sulfate de plomb, de sulfate basique de fer et de 1,5 p. 100 d'argent. Dans la solution se trouve le sulfate de cuivre que l'on vend après cristallisation et dont les eaux mères servent d'eaux vitrioliques pour attaquer une nouvelle matte.

Les boues sont fondues avec de l'oxyde de plomb, et l'on coupelle. On perd 4,5 p. 100 d'argent contenu dans la matte.

Au Harz on traite de même le cuivre noir plombeux et argentifère.

## Traitement des minerais d'argent naturels.

On traite les minerais par trois procédés différents selon les cas. Le premier est celui de l'*emplombage* ou de la *fonte plombeuse* qui s'applique à tous les minerais à la condition que l'on puisse se procurer un minerai de plomb dans de bonnes conditions ; le second est connu sous le nom d'*amalgamation* et est employé lorsque l'on n'a pas un minerai de plomb à une faible distance ou lorsque le combustible est d'un prix plus élevé et autant que possible quand le minerai n'est pas du sulfure d'argent ; le troisième est celui de la *voie humide* qui comprend les *méthodes électro-chimiques*. Ce dernier est usité principalement pour désargenter certains produits intermédiaires et dans le cas de minerais très riches.

**Fonte plombeuse.** — Le procédé consiste à dissoudre l'argent dans le plomb en le mêlant à un minerai de plomb, à griller le mélange, puis à lui faire subir des fusions réductrices dans des fours déjà décrits à propos de la métallurgie du plomb ou du cuivre (fours de Kast, de Pilz, Water-Jacket, etc.).

Cette méthode réussit bien avec des minerais peu riches à 1 p. 100 au plus d'argent ; il reste bon lorsque le minerai contient du sulfure de zinc, si la quantité de zinc n'atteint pas la proportion de 10 p. 100 dans le produit final.

Si le minerai renferme de 1 à 10 p. 100 d'argent, on peut le fondre dans un creuset avec de la litharge ; s'il est plus riche, on n'a qu'à l'introduire par petites portions dans une coupellation en marche.

Si le minerai contient du cuivre, il faut le griller et le fondre plusieurs fois et finalement le traiter par la voie humide ; s'il est ferrugineux, on opère comme si l'on voulait extraire le cuivre en scorifiant le fer, puis la matte obtenue suit l'un des traitements pour matte.

Il faut dans l'opération de l'emplombage que le poids du plomb soit 160 ou 200 fois et quelquefois 250 fois plus fort que celui de l'argent qui s'y trouve mêlé à la fin de l'opération.

On modifie quelquefois la méthode en pratiquant, dans le but d'économiser le plomb, l'*imbibition* qui consiste à verser le minerai d'argent ou la matte agglutinée avec du goudron ou un lait de chaux ou une bouillie d'argile, dans du plomb fondu à une température un peu supérieure à 500°. Le plomb prend l'argent et on écume les crasses qui pourront être retraitées pour en extraire l'argent.

Le plomb renfermant 6 ou 7 p. 100 d'argent est envoyé au pattinsonage ou à la coupellation.

L'*imbibition* donne de bons résultats avec l'argent natif, de mauvais avec le sulfure d'argent. On la pratique dans une sorte de chaudron ou dans l'avant-creuset des fours à cuve. Il est nécessaire que la température soit assez élevée pour que la gangue soit un peu ramollie.

**Traitement par amalgamation.** — Le principe de la méthode est fondé sur le fait, qu'à la température ordinaire, le mercure et l'argent mis en liberté par l'action du fer sur son chlorure, bromure ou iodure, se combinent lorsqu'ils sont en contact intime. Si l'argent n'est pas mis en liberté par un autre métal, le mercure le prend s'il est à l'état de sel halogéné, pas s'il est à l'état de sulfure. Aussi, dans l'application, la réaction entre l'argent et le mercure se produit lorsque le minerai est formé d'argent natif ou même de chlorure, de bromure ou d'iodure d'argent; mais, lorsque le minerai est constitué par du sulfure d'argent il faut d'abord le chlorurer. La méthode suivie en Saxe commence par la chloruration; il en est de même dans le Colorado et le Nevada. On peut chlorurer sans griller, mais alors il faut mêler au mercure certains sels minéraux dont nous verrons l'usage.

Dans tous les cas, on cherche, dans ce procédé, à obtenir un amalgame solide qu'on sépare de l'excès de mercure liquide puis qu'on distille. Le résidu fixe de cette dernière opération est l'argent.

L'amalgamation en Saxe est précédée d'un grillage chlorurant qui est pratiqué sur une sole ou sur deux soles selon que l'on ne change pas de sole pour chlorurer le minerai grillé ou qu'on le fait passer sur une sole spéciale pour cette opération. Ce grillage est donc pratiqué comme dans le procédé Augustin, mais il est, ici, complété par un *coup de feu* que l'on donne à la fin de la chloruration pour dissoudre le chlorure d'argent dans le chlorure de sodium en excès. Il ne faut pas cependant volatiliser le chlorure d'argent, ce qui est délicat. On fait quelquefois passer la charge sur une troisième sole pour ce coup de feu. L'amalgamation saxonne n'a été reconnue bonne que pour les minerais ne renfermant que des traces de plomb et de cuivre, riches (35 p. 100) en pyrite de fer (qu'il faut ajouter si elle manque) et dont la teneur en argent est voisine de 2 p. 1 000. Au-dessous de cette quantité la méthode serait trop onéreuse; au-dessus, elle laisserait de l'argent dans les résidus.

La masse provenant de la chloruration est pulvérisée et mise dans des *tonneaux horizontaux* tournant autour de leur axe sous l'influence d'une

roue dentée qui vient mordre sur les crans disposés sur le contour extérieur de ces tonneaux. On charge les tonneaux en ouvrant la bonde qui peut être fermée par un couvercle maintenu par une vis de pression. C'est par le même orifice qu'on fera écouler d'abord l'amalgame liquide, puis la *pulpe* formée de substances salines qui seront envoyées à un appareil laveur. Les matières mises en présence dans le tonneau y sont versées par une trémie terminée à sa partie inférieure par des tuyaux de cuir qu'on relève pendant que le tonneau tourne. L'intérieur des tonneaux est garni de dents en bois pour que le malaxage soit plus complet. On met dans chaque tonneau 150 kilogrammes d'eau, 500 kilogrammes de minerai, 50 kilogrammes de fer (sous la forme de ferraille), 250 kilogrammes de mercure.

Les tonneaux tournent d'abord deux heures sans mercure à raison de douze tours à la minute, puis dix-huit à vingt heures au contact du mercure avec une vitesse presque double (vingt à vingt-deux tours à la minute). Lorsque l'on a ainsi terminé les réactions chimiques, on arrête les tonneaux, on les emplit d'eau et on les refait tourner deux heures; puis on vide l'amalgame et les boues liquides. La ferraille est retenue dans les tonneaux.

Le fer a réduit les chlorures d'argent, de cuivre, d'or, de plomb et d'antimoine (et pas ceux de nickel, de cobalt, de manganèse et de zinc). Le mercure forme des amalgames avec les métaux ainsi réduits. Comme ils resteront avec l'argent après distillation du mercure de l'amalgame, il y a donc grand intérêt à ce que leur proportion soit très faible.

Il est nécessaire de filtrer l'amalgame mêlé à l'excès de mercure qui l'accompagne dans des sacs de peau de chamois ou de coutil afin de ne faire porter la distillation que sur l'amalgame solide. Cette méthode a été usitée à Halsbrücke en Saxe, à Huelgoat, en Bretagne, en Hongrie, à Relse-River, au Nevada et dans quelques localités mexicaines.

La perte en argent peut être de 4 à 9 p. 100.

Il y a quelques dispositions spéciales aux *exploitations américaines* qui doivent être indiquées.

Ce qu'il y a de particulier dans ces pays, c'est que le combustible et la main-d'œuvre sont onéreux, tandis que le minerai est assez abondant pour qu'on puisse se contenter de rendements médiocres.

Les minerais traités sont souvent assez pauvres parce que, lorsqu'ils sont riches, on les expédie en Europe où ils sont exploités dans de meilleures conditions. Le four de grillage d'*O'Harra* est employé aux États-Unis et il présente la particularité de posséder une très longue sole pour le grillage et une chaîne sans fin qui parcourt toute la longueur de cette sole et a pour effet de brasser le minerai et de le faire cheminer. Cette sole a plus de 34 mètres de long; elle est chauffée par plusieurs foyers. On peut y traiter 10 tonnes par 24 heures avec un seul ouvrier à la fois travaillant sans cesse (il est remplacé à des intervalles de temps égaux).

Le four *Stetefelt* a été employé dans l'ouest de l'Amérique, mais sa marche est difficile à régler; aussi tend-il à être abandonné. Il consiste essentiellement en un puits, sorte de haut fourneau étroit par le gueulard duquel on fait tomber le minerai en poussière préalablement mêlé de chlorure de sodium (8 à 12 p. 100 du poids du minerai). En tombant, ce minerai rencontre les gaz

chauds d'un foyer latéral qui en provoquent le grillage et la chloruration. Mais les gaz et les poussières légères passent par une ouverture placée dans la partie supérieure du puits, un peu au-dessous du gueulard, et sont entraînés dans un canal incliné appelé *flue* qui reçoit aussi les gaz chauds d'un second foyer. Les poussières qui ne sont pas tombées dans le puits y subissent donc un grillage chlorurant. Enfin les gaz, et les poussières non condensées à la partie inférieure du *flue* passent dans des chambres de condensation et les gaz sortent pas une cheminée. Au bas du puits, du flue et des chambres de condensation sont des trappes à bascule permettant de faire tomber les matières condensées dans des wagonnets de fer. On passe 25 tonnes environ en 24 heures. Le minerai pulvérisé et additionné de la quantité convenable de chlorure alcalin est versé dans le gueulard au moyen d'une plaque de tôle perforée qu'il doit traverser et sur laquelle il est poussé.

Les fours *rotatifs* analogues à ceux qui servent au puddlage mécanique sont toujours employés.

Citons d'abord le *four de Brückner* qui, ici, a $3^m,50$ de long et $1^m,80$ de diamètre, en tôle recouverte à l'intérieur de briques, et tournant à raison de 2 à 3 tours à la minute. On le garnit le plus souvent de plaques de tôle inclinées à 15° couvertes d'argile et percées de trous afin d'activer le brassage.

Le four de *Howell* est formé de deux tubes en fonte qui se font suite. Le premier a $1^m,20$ environ de diamètre, il est le plus près du foyer; le second a $0^m,90$ et est tel que son axe fait suite à celui du premier tube. Le gros tube est garni de briques faisant saillie afin d'éviter le glissement du minerai à cause de l'inclinaison de l'axe commun des cylindres qui est plus bas vers le foyer qu'à l'autre extrémité; le tube qui lui fait suite porte, à l'intérieur, des pointes en fer pour le même but. Il y a un foyer auxiliaire vers le rampant et en avant des chambres de condensation afin d'éviter que les poussières soient entraînées sans avoir subi assez l'action de la chaleur.

Le minerai est amené d'une manière continue par une vis de distribution.

En Amérique, les matières une fois préparées par les fours sont conduites aux *pans* pour l'amalgamation. Les *pans* sont des cuves en bois circulaires montées sur un fond en fonte de fer. Un manchon creux dans lequel passe un arbre vertical mû par engrenages est placé au milieu de la cuve. L'extrémité supérieure de l'arbre vertical porte un appareil à bras permettant d'agiter la masse contenue dans la cuve lorsque cet arbre tourne. Les cuves ont $1^m,60$ de diamètre sur $0^m,90$ de hauteur. L'appareil en fonte qui produit l'agitation s'appelle le *muller*. Pendant qu'il tourne on jette dans le pan de l'eau froide et la poudre de minerai grillé encore chaude: cette poudre s'appelle *la pulpe*.

On ferme le couvercle et on injecte de la vapeur d'eau, on ajoute du zinc granulé qui, avec le fer provenant de l'usure de l'appareil, sert à mettre en liberté l'argent du chlorure d'argent. On fait tourner deux heures avant d'introduire le mercure, puis six heures après que ce métal a été versé avec une vitesse de 60 tours à la minute. On a ainsi amalgamé 85 à 90 p. 100 de l'argent du minerai. On verse le contenu du pan dans un appareil nommé *settler*, appareil analogue au précédent mais plus grand; la cuve a $2^m,45$ de diamètre et $1^m,15$ de profondeur.

La charge provenant du pan y est remuée par des agitateurs et additionnée

d'eau d'une manière constante ; le settler fait 15 tours à la minute. On ouvre des orifices placés sur le pourtour de la cuve et à des hauteurs différentes de manière à décanter le bain par sa partie supérieure à des distances variables du fond. Les sables sont ainsi entraînés par l'eau et, après 3 heures environ, on peut recueillir la partie lourde formée par l'amalgame qui est alors filtré dans des entonnoirs de toile fine mesurant $0^m,25$ à $0^m,30$ de diamètre d'ouverture et $0^m,50$ de hauteur. Le mercure qui filtre sera ajouté à celui qui sera séparé de l'amalgame par distillation. Il faut ensuite distiller l'amalgame. Cette opération peut être pratiquée ou bien dans les cornues du système *Stetefelt* qui sont de grandes bouteilles en fonte de 2 mètres de long, de $0^m,42$ de diamètre et de $0^m,04$ d'épaisseur, ou bien dans les retortes du système *Froser et Chalmers*. Le condensateur consiste en un long tube de fer immergé dans l'eau.

On charge 800 kilogrammes d'amalgame à la fois. Il faut deux heures pour mettre la distillation en train, six heures environ pour la terminer, avec une dépense moyenne de $1^{m^3},5$ de bois.

Le mercure recueilli doit être lavé au cyanure de potassium pour être utilisé à une autre amalgamation. L'argent doit être fondu au four à réverbère avec du borax.

On a essayé des condensateurs à mercure destinés à fournir ce métal sous sa forme brillante qui le rend apte à être utilisé sans lavage au cyanure alcalin. Il ne semble pas que les appareils ingénieux proposés aient atteint le but désiré.

*Amalgamation sans grillage.* — Si l'on veut faire passer directement à l'amalgamation les minerais non grillés, on peut le faire en sacrifiant des quantités d'argent d'autant plus considérables que les minerais sont antimoniés ou arséniés ; mais, comme le sulfure d'argent n'est pas attaqué par le mercure seul, il est indispensable d'ajouter du chlorure du sodium et des sulfates de fer et de cuivre. Il est avantageux d'amener la température à 60°-80° et d'opérer en milieu un peu acide, ce qui justifie la pratique qui consiste à mettre un peu d'acide sulfurique dans le mélange du minerai, des sels et de l'eau. Les réactions qui se passent sont mal établies.

Les minerais pauvres qui ne valent pas les frais de grillage sont traités par cette méthode en Amérique. On perd 25 p. 100 de l'argent qu'ils renferment, perte que l'on peut réduire à 15 p. 100 en enrichissant les résidus par traitement mécanique et en les faisant repasser aux pans. Il faut, pour 600 kilogrammes de minerai, mettre 2 kilogrammes de sel marin et 200 grammes de sulfate de cuivre. On arrive à 65 francs de frais à la tonne (bocardage, traitement, frais généraux) ou à 90 francs si on retraite les résidus (mais on gagne 10 p. 100 de l'argent qui serait perdu).

L'amalgamation se fait d'une manière un peu spéciale au Mexique (procédé dit du *patio*) et au Pérou (procédé dit du *cazo*).

Au Mexique, on traite surtout des minerais quartzeux dans lesquels l'argent est à l'état natif avec une importante proportion de sulfure et peu de chlorure. Ce sont donc surtout les *negros* à 2 ou 3 millièmes d'argent que l'on exploite au *patio*.

Le bocardage se fait avec les *arrastres* actionnés par deux mules par arrastre de 5 à 6 mètres de diamètre et contenant quatre pierres broyantes fixées au même axe vertical. Le broyage se fait en présence d'eau, et on traite

250 à 600 kilogrammes de minerai en 24 heures par arrastre. Puis la masse, sous la forme de bouillie, est mise à déposer dans des bassins; enfin, lorsqu'elle devient compacte, elle est mise en réserve dans des cours dallées circulaires de 15 à 18 mètres de diamètre qu'on appelle des *patios*. On met 1000 tonnes sous $0^m,30$ d'épaisseur dans un patio. Ces tas s'appellent des tortas.

On ajoute 2 à 5 p. 100 de sel à la pelle et on fait piétiner par des mules pendant vingt-quatre heures; puis, on met 0,5 à 2 p. 100 de pyrite grillée ou d'oxydule, de carbonate ou de sulfate de cuivre. Le troisième jour, on verse les deux tiers du poids de mercure nécessaire qui, à la fin, devra être de six à huit fois le poids de l'argent.

Les mules piétinent six semaines en été et trois mois en hiver.

On fait des essais : si le mercure obtenu en faisant tourner très vite une prise d'essai dans une petite auge est trop brillant, on ajoute du *magistral* (pyrite grillée) pour activer la réaction ; si le mercure est trop terne, on la modère par une addition de chaux.

Puis, on verse du mercure pour dissoudre l'amalgame.

Les animaux sont blessés par l'action corrosive du magistral ; leurs excréments alcalins abaissent le rendement. On les a remplacés par des chariots à roues (alacrans) que l'on traîne sur les tortas.

On perd en mercure une fois et demie le poids de l'argent, et en argent 20 p. 100 du poids du métal précieux avec les colorados et 40 p. 100 avec les negros.

Le prix est de 200 francs par tonne traitée. C'est donc un procédé justifié seulement par le manque de combustible.

Au Pérou, l'amalgamation au *cazo* se fait à chaud. On verse le minerai pulvérisé dans des arrastres (et enrichi par lavages et décantations), dans des chaudières en cuivre ou en bois doublées de cuivre à raison de 500 kilogrammes de minerai et d'assez d'eau pour faire une bouillie claire avec 10 p. 100 de sel marin et deux doses égales et successives de mercure dont la somme représente la quantité de mercure suffisante. On maintient la température à 100°. Le cuivre agit chimiquement.

On agite avec des *voladoras* en cuivre fondu.

L'amalgamation est presque toujours un procédé peu avantageux, surtout pour les minerais riches en zinc ou en plomb.

Dans tous les pays où l'on trouve des minerais de plomb, c'est la fonte plombeuse qu'il convient d'employer (Voir Knab, *loc. cit.*, pour les procédés connus avant 1890).

**Examen de quelques procédés relatifs au traitement à faire subir aux minerais d'argent.** — *Jances* (1) a breveté un procédé pour la fusion des minerais d'argent. Lorsque le minerai est sulfuré, on le mélange avec de l'oxyde de plomb qui doit représenter en poids le quart de la charge. Il faut avoir d'abord pulvérisé le minerai et l'avoir mélangé intimement avec la litharge; puis on fait la fusion au four à réverbère. Le plomb est réduit et entraîne l'argent; le soufre et l'oxygène donnent du gaz sulfureux qui se dégage.

Si le minerai est un sel d'argent halogéné, on le mêle avec de la galène et

(1) Brevet pris à Paris, n° 216380, 26 septembre 1891-8 janvier 1892.

de l'oxyde de plomb dans le rapport de deux parties de litharge pour une partie de galène. Si l'on trouve avantageux de remplacer la litharge par le sulfate de plomb, on peut opérer sans inconvénient cette substitution.

*James* (1), à Swansea, a proposé un procédé analogue pour le même objet: il insiste sur la nécessité de mettre assez de litharge pour brûler tout le soufre du minerai d'argent sulfuré et sur celle de griller d'abord le minerai lorsqu'il contient de la blende, afin que tout le sulfure de zinc soit transformé en oxyde avant la fusion du minerai avec la litharge.

*Eric E. Watson* (2) a donné des indications précises sur la manière de pratiquer la fusion des minerais de plomb argentifère dans les hauts fourneaux: il convient d'exposer en quelques mots les enseignements de cet auteur. Il faut d'abord remarquer que lorsque l'on peut réduire un minerai sans addition de fondant, on se trouve dans une situation privilégiée, mais que d'ordinaire la chose n'étant pas possible, il faut d'abord mélanger les divers échantillons de minerais à traiter de manière à avoir un minerai moyen pour lequel on étudiera une fois pour toutes les propriétés convenables à donner au fondant qui lui conviendra. Comme dans le cas du plomb, on se trouve en présence d'un métal très fusible et assez volatil, il faut déterminer le fondant par la considération d'opérer à température basse, ce qui est de plus avantageux pour le temps et le combustible à dépenser.

Il est évident que l'on ne peut pas analyser complètement tous les minerais qui arrivent à une usine et que la composition à donner au fondant sera la moyenne de celles qui conviendraient aux divers mélanges de minerais traités.

D'une manière générale le minerai contiendra du plomb, du cuivre et de l'argent surtout à l'état de sulfures, de l'or à l'état métallique en presque totalité mêlé avec de la pyrite de fer et des combinaisons variables d'éléments tels que le manganèse, l'aluminium, le calcium et le magnésium.

Un semblable minerai est ordinairement grillé dans un four à réverbère puis réduit au haut fourneau. La scorie produite dans le haut fourneau doit être un silicate de protoxyde de fer et il est économique de se rapprocher de la proportion $\frac{1}{1,5}$ pour le rapport de l'oxygène de la base à celui de la silice.

La base employée comme fondant doit être formée surtout de protoxyde de fer ou de la même proportion de chaux.

On peut classer les minerais argentifères en trois groupes :

1° Les minerais d'argent *secs* (pauvres) ne contenant que peu de pyrites;

2° Tous les minerais pyriteux, y compris ceux qui contiennent le sulfure de fer FeS quelquefois appelé matte (le produit de formule FeS provenant de la pyrite grillée);

3° Tous les minerais de plomb.

Pour tous ces minerais, on fera un essai pour savoir quelle est la proportion de protoxyde de fer qu'ils sont capables de fournir.

Si la proportion de fer ou de base est jugée suffisante pour assurer la fusion de la silice on n'aura pas à ajouter de fondant. Si la proportion de base est plus que suffisante, on ajoutera un minerai siliceux. Si la proportion de base

(1) Brevet anglais n° 13740, 14 août 1891.

(2) *The Journ. of the Society of chem. Ind.*, décembre 1894.

est insuffisante, on ajoutera de la limonite ou du carbonate de chaux. La quantité de plomb ne modifie guère les proportions de fondant, puisque le plomb ne passe ni dans la matte ni dans la scorie.

E. W. Hawker (1) a fait employer à Canon City, au Colorado, pour le traitement des minerais argentifères contenant du zinc avec du plomb, une méthode fondée sur l'oxydation du zinc et du plomb et leur séparation par suite de leur volatilisation, tandis que l'argent est concentré dans une matte de cuivre.

Le traitement diffère lorsque les minerais sont à plus de 25 p. 100 de zinc ou qu'ils renferment moins de ce métal.

Les analyses des minerais traités à Canon City montrent qu'ils contiennent, à la tonne, de 310 grammes à 1000 grammes d'argent, de 2 à 30 p. 100 de plomb, de 12 à 28 p. 100 de zinc, de 10 à 38 p. 100 de fer, de 0 à 10 p. 100 cuivre et de 5 à 38 p. 100 de silice.

Les matières qu'il faut se procurer pour mettre en œuvre ce procédé sont un combustible à longue flamme tel qu'une houille bitumineuse, un minerai d'oxyde ou mieux de sulfure de fer et un minerai de cuivre à 3 p. 100 environ.

Les opérations consistent en :

1° un grillage du minerai d'argent préalablement pulvérisé et mêlé de son volume de charbon en poudre, le tout étant humecté d'eau ; ceci se fait sur une sole percée de trous pour laisser passer de l'air (sous la pression de 10 centimètres d'eau). Ce grillage dure quatre heures et demie ;

2° Un grillage du minerai de fer pyriteux dans des conditions identiques (l'air est soufflé sous la pression de 20 centimètres d'eau) ; le grillage dure à peine une heure ;

3° Le minerai d'argent et celui de fer grillés ainsi sont mis avec le combustible et les fondants nécessaires et aussi avec le minerai de cuivre dans un water-jacket, et l'on recueille dans l'avant-creuset le cuivre et l'argent et les scories qui ne retiennent guère que 6 à 10 p. 100 de zinc, et 24 à 45 grammes d'argent à la tonne, pas de plomb et des traces de cuivre. La matte de cuivre contient 65 p. 100 de cuivre et 780 grammes d'argent à la tonne.

Si le minerai d'argent contient moins de 22 p. 100 de zinc on ne le grille pas dans une opération préalable, mais on le met directement dans le water-jacket avec le minerai de cuivre, le fondant et le combustible ; seulement on fait agir énergiquement les deux rangées de tuyères. Le combustible doit être un mélange de coke et de charbon représentant le quart en poids de celui du minerai.

Les tuyères inférieures soufflent le vent à la surface de la masse fondue et les tuyères supérieures à la partie supérieure de cette masse.

Les fumées sont chassées par des ventilateurs dans des chambres de condensation, puis les parties plus volatiles vont se déposer dans des sacs de toile qui communiquent entre eux par des tuyaux de fonte. On secoue ces sacs avant de les vider. La poussière qui en tombe est introduite dans un long tube chauffé au rouge par lequel les parties volatiles et vénéneuses sont entraînées. Les poussières des chambres de condensation sont formées de 35 à 40 p. 100

(1) *Engineering and mining Journal.*

de sulfate basique de plomb et de 55 à 60 p. 100 d'oxyde de zinc.

On arrive par le procédé de *Hawker* à retirer 70 à 85 p. 100 de l'argent du minerai. Lorsque celui-ci renfermait déjà du cuivre et de la pyrite de fer, on a pu atteindre la proportion de 95 p. 100 du rendement théorique, mais ce nombre est exceptionnel.

Je ne ferai que citer les brevets de *E. Turner* (1) en Australie (province d'Adélaïde) et de H. Frasch (2) à Cleveland (Ohio), sans m'y arrêter; leurs descriptions me paraissent obscures; mais je signalerai les remarques intéressantes de G. Kroupa (3) sur les pertes observées dans le grillage des minerais des métaux précieux.

Dans le grillage chlorurant des minerais d'argent et d'or, on volatilise une certaine partie de ces métaux, mais le plus grave est que, lorsque l'on redissout les chlorures d'argent dans le chlorure de sodium ou dans l'hyposulfite de soude, une partie du sel d'argent échappe à l'action du dissolvant. Cela tient à ce que le sulfure de zinc et celui de plomb n'auront jamais été *totalement* grillés et que les deux réactions suivantes auront eu lieu :

$$2AgCl + ZnS = Ag^2S + ZnCl^2$$
$$2AgCl + PbS = Ag^2S + PbCl^2$$

et l'on voit qu'une partie du chlorure d'argent, sel soluble dans les solutions de chlorure de sodium et d'hyposulfite de soude, aura été transformée en sulfure d'argent insoluble.

Ces réactions ont été vérifiées par Morse au laboratoire avec des produits chimiques et avec les échantillons industriels provenant d'usines dans lesquelles on pratique le grillage chlorurant des minerais d'argent.

*Salomon Ganelin* (4), à Philadelphie, a imaginé une méthode de traitement des galènes argentifères qui est ingénieuse. Ces substances, qui renferment quelquefois des blendes, sont mêlées à du chlorure de zinc en fusion. Dans ces conditions les sulfures se transforment en chlorures qui restent en dissolution dans l'excès du chlorure de zinc; le soufre de ces sulfures a donné du sulfure de zinc avec le chlorure de zinc du bain; le sulfure de zinc ainsi produit passe dans la scorie qu'on sépare.

On se trouve alors avoir un mélange de chlorures de zinc, de plomb et d'argent, dont on déplace le plomb et l'argent par du zinc métallique. Il reste finalement un plomb argentifère qu'on traite par l'un des procédés habituels.

Il nous reste à parler de quelques travaux récents ayant pour but de réduire les sels halogénés d'argent par des réducteurs un peu spéciaux.

Ainsi, *L. Vanino* (5), de Munich, prépare l'argent à l'état métallique en réduisant les chlorures, bromures et iodures d'argent précipités en les mettant en contact de solutions alcalines caustiques ou carbonatées, ou encore de solutions alcalino-terreuses d'aldéhyde formique.

(1) Brevet allemand T. n° 5037, 17 juillet 1896-22 février 1897.
(2) Brevet allemand F. n° 9254, 4 août 1896-1er mars 1897.
(3) *Œsterr. Zeit. Berg-Hütt*, XLV, 663.
(4) Brevet allemand n° 97943, 9 novembre 1897.
(5) Brevet allemand n° 102003, 24 juin 1898, et Brevet américain n° 702973, 21 janvier-15 août 1899.

*Jouniaux* (1) a étudié avec beaucoup de soin la réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène et la réaction inverse de l'argent sur le gaz chlorhydrique. Il a trouvé que si l'on suppose que l'hydrogène et le gaz chlorhydrique se comportent comme des gaz parfaits, la condition d'équilibre du système, sous une même pression finale et pour une même température initiale de l'hydrogène, doit être exprimée par la formule (2) :

$$\text{Log.}\frac{v_2(2v_2+v_3)}{v_3^2} = \frac{a}{T} + b\ \text{Log. T} + c.$$

La chaleur de réduction du chlorure d'argent est de 6 790 calories d'après Jouniaux. Berthelot avait donné le nombre voisin 7000 calories.

Ces phénomènes de réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène ne sont pas aussi simples qu'on pourrait le supposer. Berthelot a signalé le fait que l'argent chauffé à 550° dans de l'hydrogène forme un hydrure qui se dissocie à cette même température. Il faut tenir compte de ce fait et des états isomériques de l'argent si l'on veut connaître la vérité dans la question des équilibres dont nous venons de parler.

*R. Escales*, de Munich, a breveté un procédé fondé sur la réduction du chlorure d'argent par l'aluminium divisé sous forme de limaille d'aluminium ou de limaille de bronze d'aluminium. Il est bon de mettre un excès d'aluminium et de diluer les deux substances réagissantes dans une troisième inerte afin d'éviter une explosion qui est possible si l'on se contente de les mêler seules et dans les proportions indiquées par l'équation :

$$3\,AgCl + Al = 3\,Ag + AlCl^3.$$

Il est facile de recueillir le chlorure d'aluminium sublimé et de purifier l'argent par coupellation de l'aluminium en excès qui donne de l'alumine et passe dans la scorie.

**Traitement des minerais d'argent par voie humide.** — Si nous laissons de côté les méthodes électro-chimiques sur lesquelles nous reviendrons un peu plus loin, nous avons à considérer quelques procédés qui consistent pour la plupart à faire passer tout l'argent sous la forme de chlorure, puis à le dissoudre dans un chlorure alcalin. C'est le *procédé Augustin* déjà décrit dans le traitement des mattes argentifères; c'est aussi le fond du *procédé de Hunt et Douglas*. L'argent est alors précipité par le cuivre.

En Angleterre, on précipite quelquefois l'argent par l'addition d'iodure de potassium ou d'iodure de zinc.

L'iodure d'argent est recueilli, chauffé avec de l'eau et du zinc qui régénère l'iodure de zinc et précipite l'argent. On peut aussi précipiter l'argent par l'hydrogène sulfuré en s'arrêtant avant d'avoir précipité tout le cuivre. Le sulfure

(1) *C. R. de l'Acad. des sc.*, CXXXII, p. 1271, 28 mai 1901.

(2) $a$, $b$, $c$ sont des constantes, T la température absolue, *Log.* veut dire logarithme népérien, $v_3$ et $v_2$ sont les volumes occupés par l'hydrogène et le gaz chlorhydrique dans un système porté à la température absolue T.

riche contenant du cuivre et de l'argent peut être traité ensuite par le *procédé Ziervogel* déjà exposé.

Au lieu de dissoudre le chlorure d'argent comme dans le procédé Augustin, on peut, d'après *Potera*, se servir d'hyposulfite de soude, ou bien d'hyposulfite de calcium, d'après Kiss. Dans ces deux derniers cas, l'argent est ensuite précipité à l'état de sulfure par le sulfure de sodium ou celui de calcium [$Ca(HS)^2$].

Lorsque le minerai contient de l'argent natif et du chlorure d'argent, comme dans l'Utah, on peut l'épuiser par l'hyposulfite de soude qui dissout l'argent sous ces deux formes. C'est le procédé *Russel*.

On précipite la solution par un sulfure alcalin qui régénère l'hyposulfite et laisse déposer le sulfure d'argent qui est traité par voie sèche, le plus souvent après grillage et fusion avec du plomb, ou par voie humide avec l'acide sulfurique.

La Société aurifère de Paris a fait connaître un procédé qui consiste à broyer le minerai, à le griller, à le mettre en digestion avec de l'acide nitrique ou sulfurique, à le mêler ensuite avec une nouvelle quantité d'acide et à jeter la masse sur la sole d'un four chauffé. Il se forme des sels solubles d'argent que l'on peut dissoudre. On précipite ensuite l'argent à l'état de chlorure ou à l'état métallique par introduction d'un métal.

*Drouin* a proposé une méthode qui rappelle celle d'Augustin, à cela près que la chloruration est faite à froid. 415 kilogrammes d'argent sont précipités de leur dissolution par 122 kilogrammes de cuivre qui sont eux-mêmes précipités par 100 kilogrammes de fer, conformément à la théorie.

Enfin, *Clarke* et *Smith* ont indiqué une manipulation qui est une combinaison du procédé Augustin et de celui de Russel. Il y a grillage chlorurant et précipitation des solutions d'argent par le cuivre, et il y a aussi épuisement du cuivre (précipité par le fer) par l'hyposulfite de soude ou l'ammoniaque afin de lui retirer le chlorure l'argent qu'il a pu entraîner.

Nous parlerons du raffinage de d'argent obtenu par tous les procédés métallurgiques lorsque nous aurons traité des méthodes électrolytiques.

## Électrométallurgie de l'argent (1).

Il semble que *Cruikshanks* soit le premier qui ait montré que la solution d'un sel soluble d'argent est susceptible d'être décomposée par le courant électrique avec mise en liberté de l'argent métallique, et la galvanoplastie utilisa cette propriété ; mais, c'est surtout *Becquerel* qui de 1835 à 1869 a décrit des expériences permettant de traiter les minerais naturels d'argent par l'électrolyse et qui fut le promoteur de l'électrométallurgie de l'argent.

Cependant, la pratique industrielle n'a pas encore adopté d'une manière générale ce genre de traitement pour l'extraction même de l'argent, mais surtout pour l'*affinage* des alliages de métaux précieux.

On peut faire l'électrolyse de l'alliage formant l'anode, en s'arrangeant de manière que l'argent reste à l'anode si l'on se propose de dissoudre le

(1) Voy. Borchers, *Électrométallurgie*, p. 254, 1896, pour les travaux antérieurs à 1896.

métal auquel il est associé, et si ce métal est de beaucoup le plus abondant dans l'alliage. Cela ne se fait que dans le raffinage du cuivre ou du plomb, ou dans le traitement de l'écume de zinc provenant de la désargentation du plomb.

On peut aussi se proposer d'électrolyser un alliage en dissolvant l'argent qu'il contient et qui sera reprécipité ensuite à la cathode. Cela est fait surtout dans le cas de l'affinage de l'argent aurifère.

Les conditions dans lesquelles l'opération doit être conduite ont été établies avec précision par B. Mœbius (1) qui a fait fonctionner son procédé d'abord au Mexique ; puis, les affineries de l'Amérique (Pittsburg et Saint-Louis) l'employèrent ainsi que celles de l'Allemagne, et, en particulier, celle de H. Rœssler à Francfort-sur-le-Mein.

Ce procédé a été simplifié par divers auteurs qui n'ont pas transformé le fond de la méthode. Ce sont *Maynard* (2), *Rœssler* (3) et *C. Schnabel* (4).

Si l'on part du *plomb d'œuvre* renfermant 95 p. 100 d'argent, on coule le métal en anodes que l'on entoure de petits sacs, afin que, lorsque l'argent de ces anodes sera dissous, les éléments qui lui étaient associés restent à l'état de boues dans les sacs et ne se mêlent pas aux dépôts qui se formeront au fond du bain. L'argent se dépose alors à la cathode formée d'une lame d'argent fin. Comme cet argent s'y dépose sous la forme de cristaux, on racle la cathode a l'aide de tiges de bois qui exécutent un mouvement de va-et-vient et frottent constamment cette cathode. L'argent qui en est ainsi séparé, tombe au fond du bac à électrolyse. La force électromotrice est de 1,4 volt à 1,5 par bac. L'électrolyte est une solution diluée de nitrate d'argent.

Lorsque l'on doit traiter directement *des minerais*, il faut d'abord leur faire subir des opérations par la voie sèche, afin d'avoir un alliage renfermant au moins 80 p. 100 d'argent, le reste consistant alors en cuivre et en plomb.

L'électrolyte peut consister, au début, en une solution de salpêtre acidifiée par l'acide nitrique, mais il devient formé d'un mélange de nitrates de cuivre et d'argent. Les sacs entourant les anodes renferment alors de l'or et des métaux du groupe du platine avec du plomb à l'état de peroxyle. Le bain devient trop chargé en nitrate de cuivre. On remplace alors l'électrolyte par un nouveau liquide ; mais, pour ne pas perdre les métaux qu'il renferme, un peu d'argent et de cuivre, on continue l'électrolyse de cet électrolyte trop riche en cuivre, dans des bacs dans lesquels l'anode est en charbon. On a alors tout l'argent et presque touret le cuiv à la cathode.

Vers 1896, les usines de Saint-Louis et de Pittsburg raffinaient chacune 1 000 kilogrammes d'argent en vingt-quatre heures, celle de Pinos Altos 300 kilogrammes, et une des fabriques de la Pensylvania, Lead Company, produisait 600 kilogrammes.

Les écumes de zinc argentifère peuvent être traitées par le procédé Mœbius ou l'un de ceux qui s'en sont inspirés, mais souvent le profit n'est pas tel qu'il vaille le travail du raffinage.

(1) Brevet américain n° 310302, 6 janvier 1885 ; brevet anglais n° 16554 de 1884, et brevet allemand n° 36610 du 12 décembre 1884.

(2) *Engineering and mining Journ.*, LI, 1891, p. 556.

(3) *Œsterr. Zeitschrift für Berg-und Hüttenwesen*, 1892, 288.

(4) *Traité de métallurgie*. Edit. franç., par L. Gautier, 820. Paris, Baudry et Cie, 1896.

*Borchers* a décrit des appareils spéciaux pour le raffinage des alliages de cuivre contenant des métaux précieux et des alliages d'or et d'argent. Nous renvoyons le lecteur à son traité d'électrométallurgie, souvent cité déjà, pour la description de ces instruments.

*Dietzel* (1) a pris un brevet pour le même objet. Son procédé a fonctionné, mais nous en reparlerons en traitant des méthodes d'affinage des lingots d'or et d'argent lorsque nous parlerons de la métallurgie de l'or.

*Strap* (2) a breveté en France une séparation du cuivre, du nickel et de l'argent des *mattes* ou alliages dans lesquels entrent ces métaux. C'est une modification du procédé d'Ehrenbreistein breveté en 1887. Il consiste à électrolyser un bain formé d'une solution de sulfate de cuivre (125 à 250 grammes de sel par litre d'eau) en prenant pour anodes l'alliage coulé en plaques et pour cathode des lames de cuivre. Sous l'influence du courant, le radical $SO^4$ attaque le cuivre et le nickel de l'alliage et ce cuivre dissous se sépare à la cathode. Donc, cela revient à transporter le cuivre de l'alliage à la cathode, tandis que le bain s'enrichit en sulfate de nickel. A la fin, il n'y a plus que du sulfate de nickel en solution, et, dans les boues tombées au fond du vase à électrolyse, on trouve l'argent sous une forme insoluble. Ces boues grillées donnent du gaz sulfureux qui est employé à la préparation de l'acide sulfurique, et l'argent peut en être retiré par un procédé quelconque. L'addition à ce brevet ayant pour objet l'extraction du nickel, du sulfate de nickel et de l'étain, lorsque les alliages en renferment, ne concerne pas la métallurgie de l'argent.

*E. Hasse* (3), à Friedrichshutte, en Silésie, a donné des indications sur la manière d'extraire l'argent des schlamms argentifères d'électrolyse. Il calcine ces schlamms avec de l'acide sulfurique et lessive le produit de la calcination : il retire l'argent à l'état de sulfate, puis il précipite l'argent par un procédé quelconque. Il n'est pas indispensable d'ajouter de l'acide sulfurique si la masse contient assez de sulfate d'argent. On peut aussi remplacer l'acide sulfurique par du sulfate de fer, ou de cuivre, ou de zinc.

*Richard Threfall* (4) a exposé en détail le procédé de *Ashcroft* pour le traitement des minerais sulfurés argentifères tel qu'il est pratiqué à Cockle Creek où l'on traite le minerai de Broken Hill qui renferme 30 p. 100 de plomb, 30 p. 100 de zinc et 25 onces (777$^{gr}$,575) d'argent à la tonne.

Le minerai est réduit en poudre, grillé à basse température et lessivé avec une solution de perchlorure de fer au centième contenant aussi du sulfate de soude.

Le zinc passe dans la solution et l'argent est retenu pour la plus grande partie, soit dans la partie insoluble à la lixiviation, soit avec le précipité d'oxyde de fer. La réaction principale est :

$$3\,ZnO + Fe^2Cl^6 + 3\,H^2O = 3\,ZnCl^2 + Fe^2(OH)^6.$$

Les petites quantités d'argent qui passent dans la solution ainsi que du fer,

(1) Brevet allemand n° 68990.
(2) Brevet français n° 212288, 23 mars 1891, et addition à ce brevet le 2 avril 1891.
(3) Brevet allemand H. 17474, 22 juin 1896-14 décembre 1896.
(4) *Elektrochem. Zeitschr.*, 1897, p. 189.

sont reprécipitées avec lui à chaud, lorsqu'on la traite par le chlorure de chaux, puis par l'oxyde de zinc.

Tous ces résidus insolubles argentifères sont fondus et traités pour l'extraction du plomb et de l'argent par les procédés ordinaires.

Le chlorure de zinc est transformé en chlorure ferreux et en zinc métallique, et les solutions de chlorure ferreux et de chlorure de zinc donnent du zinc et du chlorure ferrique régénéré. Ces réactions ont lieu dans des vases à électrolyse, dans lesquels les anodes sont en fer et les cathodes en zinc. On a :

$$ZnCl^2 + Fe = FeCl^2 + Zn,$$

puis les autres réactions se passent dans d'autres compartiments dont les anodes sont en charbon. Ces électrolyses se font à la température ordinaire.

*Revay* (1) a indiqué un moyen de séparer l'argent du cuivre par la voie électrolytique soit en solution acide, soit en solution de cyanure double, en se fondant sur le fait que pour une force électromotrice faible déjà capable de précipiter l'argent sur la cathode, il ne se dépose pas de cuivre au pôle négatif.

Lorsqu'il s'agit de solutions étendues contenant des proportions à peu près équivalentes de nitrate d'argent et de sulfate de cuivre en présence d'un fort excès d'acide nitrique, la force électromotrice est de 1,3 à 1,4 volt, et la meilleure température de 70° (autrement l'argent se dépose à l'état spongieux).

L'excès d'acide nitrique, maintenant la réaction fortement acide, est nécessaire pour empêcher la formation de peroxyde d'argent.

Si l'on pratique l'électrolyse en présence de cyanure de potassium, on a un dépôt d'argent plus cohérent, mais cette opération est défectueuse, lorsque la quantité de cuivre est notablement supérieure à celle de l'argent.

La force électromotrice reconnue la meilleure a été dans ce cas de 1,6 à 1,8 volt. Le cuivre ne se déposerait que pour une différence de potentiel de 2,3 à 2,4 volts.

La température du bain a été réglée entre 45 et 60° C.

Il y a quelques difficultés à maintenir la force électromotrice constante lorsque la concentration du sel d'argent et la proportion du cyanure de potassium changent.

Cette méthode a été déjà indiquée par *Smith* et *Frankel*, puis par *Heydenreich* et *Frendenberg*. Elle est plus avantageuse que la précédente lorsque l'argent est plus abondant que le cuivre dans la solution.

**Raffinage de l'argent.** — En plus des opérations électro-chimiques qui peuvent être pratiquées pour le raffinage, on peut chercher à raffiner l'argent par des procédés qui sont tous fondés sur l'élimination des éléments étrangers par l'oxydation.

Si l'argent ne contient que du plomb, une coupellation supplémentaire faite au rouge dans un four du modèle anglais suffira en général.

Si les corps étrangers sont du cuivre, de l'arsenic, du bismuth, du nickel, du cobalt, du sélénium, du mercure, il faudra pratiquer l'oxydation vers 1 100° dans un four de petit volume dont le tirage soit très actif et le foyer ardent.

(1) Revay, *Zeitschrift für Electrochemie*, 1898, IV, 313.

On emploie des capsules de fer garnies d'os, placées dans des fours avec ou sans moufles ou des petits fours à réverbère analogues aux fours à coupelle, ou bien encore des creusets. Ces creusets contiennent 200 à 250 kilogrammes d'argent et sont mis dans des fours à vent en briques chauffés au coke. Les creusets sont en fer, ou en plombagine, ou en terre réfractaire. On y met du borax ou du nitre qui transforme le sélénium en séléniate alcalin. Le sélénium provient de l'acide sulfurique lorsque l'argent a été préparé par voie humide.

Le sélénium contenu dans l'argent le rend difficile à polir.

Si le métal est fondu sur une sole, on y jette des cendres d'or ou de la chaux pour absorber les oxydes dès qu'ils se forment.

L'argent est coulé (lorsque sa température a assez baissé pour qu'il présente une surface ridée) dans des lingotières enduites d'huile dont on ferme le couvercle afin d'éviter le rochage. On le martelle sur ses boursouflures dès qu'elles se produisent. L'argent coulé trop chaud serait cassant.

**Production de l'argent.** — De 1493 à 1884 inclusivement, il a été produit dans le monde 204451086 kilogrammes d'argent valant 44977300 millions de francs.

L'Allemagne, pendant le même espace de temps, entre pour près de 10 millions de kilogrammes à elle seule et ses centres producteurs n'ont pas cessé d'être le Harz, le Mansfeld et l'Erzgebirge.

La France produit dans ses usines environ cinq fois moins que l'Allemagne. La production de ses mines a été fort irrégulière dans les dernières années du XIX^e^ siècle.

Le prix de l'argent a été minimum en 1843 et maximum en 1859.

Le rapport commercial de l'or à l'argent a varié de 15,97 en 1871-1875, à 22,09 en 1889 pour retomber à 20,70 en 1891, ce qu'il était en 1886 (20,78).

**Propriétés de l'argent.** — L'argent cristallise dans le système cubique aussi bien sous l'influence des forces naturelles que par la fusion et refroidissement ou que par le dépôt électrolytique. Sa densité est 10,5.

Sa couleur est le jaune et il ne paraît blanc que par suite de son grand pouvoir réfléchissant. En poudre, il est gris.

Il prend un beau poli, surtout lorsqu'il renferme un peu de cuivre.

C'est un métal ductile et parfaitement malléable. Seul, l'or lui est supérieur à ce point de vue. On peut faire un fil d'argent de 130 mètres de longueur ne pesant que 5 grammes. On peut faire des feuilles d'argent de 3 millièmes de millimètre d'épaisseur.

Il fond à 1000° C. Il émet à des températures plus élevées des vapeurs verdâtres et distille à la température de la flamme du chalumeau oxhydrique.

La propriété du rochage est celle que possède l'argent d'absorber jusqu'à 22 fois son volume d'oxygène lorsqu'il est fondu et de le laisser dégager lorsqu'il se refroidit. L'or ou le cuivre alliés à l'argent s'opposent au rochage; une couche de charbon déposée à la surface du métal fondu agit de la même manière.

L'air sec ou humide, froid ou chaud, n'oxyde pas l'argent.

La potasse ou la soude et leurs carbonates sont sans action. Le nitre et le chlorate de potasse ne l'attaquent pas.

Les acides ont une action qui dépend en général de leur état de concentra-

tion. Ainsi, l'acide sulfurique doit être concentré tandis que l'acide nitrique peut être étendu et que l'acide chlorhydrique concentré ou étendu n'a jamais qu'une action peu active.

Le gaz sulfhydrique donne du sulfure noir d'argent. Parmi les métalloïdes usuels, le chlore et le brome s'y combinent facilement. Le chlorure fond au rouge sans se décomposer.

Parmi les métaux, le mercure s'allie à l'argent sans qu'il soit nécessaire de les chauffer; le plomb, ou mieux le mélange d'oxyde de plomb et de charbon, se combine à l'argent.

Le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent sont décomposés par le mercure, tandis que le mercure ne déplace pas l'argent de ses combinaisons avec le soufre, l'arsenic et l'antimoine.

L'amalgame d'argent pouvant se dissoudre dans un excès de mercure peut être séparé par filtration des corps étrangers. On sait que la chaleur le décompose en mercure qui distille et en argent pur qui reste comme résidu fixe.

Le sulfure d'argent grillé à l'air se transforme en sulfate qui, chauffé au rouge vif, donne de l'argent parce que l'oxyde d'argent n'est pas stable à haute température.

L'arsenic et l'antimoine alliés à l'argent donnent par le grillage des arséniates et antimoniates très stables, ce qui explique pourquoi ces métalloïdes sont si redoutés des métallurgistes. Il est vrai que, si l'on pratique le grillage en présence de la vapeur d'eau, l'arsenic et l'antimoine donnent avec l'hydrogène des composés gazeux, mais cette opération, qui réussit parfaitement comme expérience de laboratoire, donne des résultats moins nets lorsqu'on veut la rendre industrielle.

*A. Ditte* (1) a découvert certaines propriétés du sulfure d'argent qui méritent d'être rappelées ici. Le sulfure d'argent précipité mis à froid et à l'abri de la lumière avec une solution de monosulfure de potassium, se transforme en une masse de cristaux rouges dont la formule est $4Ag^2S, K^2S, 2H^2O$. Ce composé devient gris à la lumière et se décompose par l'eau froide et surtout par l'eau bouillante, en régénérant le sulfure d'argent noir.

Si l'on opère avec une solution de monosulfure renfermant 350 grammes de ce sel par litre, on peut avoir du sulfure cristallisé à 20° par voie humide en quelques jours.

Avec le sulfure de sodium, on peut également observer des faits analogues, mais comme ce sulfure est peu soluble à froid, il est nécessaire d'élever la température.

A 110°, la solution bout et renferme 800 grammes de sulfure de sodium anhydre par litre; la combinaison qui prend naissance a pour formule $3Ag^2S$, $Na^2S$, $2H^2O$.

Si on évapore la solution bouillante, le sulfure d'argent se précipite, mais s'il est cristallisé, sa couleur est rouge-vermillon au lieu de noire ; sa composition n'est pas facile à déterminer.

Ces faits sont intéressants à cause des applications des sels d'argent dans les arts.

(1) A. Ditte, *Compt. rend. de l'Acad. d. sc.*, séance du 14 janvier 1895.

**Essais des minerais et des alliages d'argent.** — Pour essayer un minerai d'argent, on cherche d'abord à lui faire subir la *scorification*, qui consiste à faire passer tout l'argent du minerai dans un culot de plomb ; puis on soumet l'alliage de plomb à la *coupellation*.

Pour faire la scorification, on fond 5 à 20 grammes du minerai (selon sa richesse) avec un mélange formé de :

| | |
|---|---|
| Litharge | 100 grammes. |
| Carbonate de soude | 40 — |
| Borax | 40 — |
| Nitre | 5 — |
| (ou 1 gramme de charbon si le minerai est chloruré). | |

Le tout mis dans un creuset est recouvert d'une légère couche de carbonate de soude.

On chauffe jusqu'à fusion complète dans un fourneau à coke ; on laisse refroidir ; on casse le creuset pour en retirer le culot de plomb contenant l'argent.

La coupellation se fait dans des coupelles, sortes de vases poreux faits de cendres d'os capables d'absorber deux fois leur poids d'oxyde de plomb.

On chauffe la coupelle au rouge vif, dans un four à moufle, puis on y introduit le culot de plomb et l'on continue de chauffer. Lorsque le phénomène de l'*éclair* s'est produit, on approche la coupelle du bord du four afin que le refroidissement se fasse lentement et qu'il n'y ait pas de pertes dues au *rochage*.

Lorsque la coupelle est froide, on détache le bouton d'argent, on le brosse et on le pèse.

Pour déterminer le titre d'un alliage, il y a lieu d'opérer avec une grande précision. Je décrirai la méthode adoptée par l'administration des monnaies.

Il faut employer trois liqueurs titrées :

1° Une *solution normale de sel marin* telle que 100 centimètres cubes de cette solution précipitent exactement 1 gramme d'argent dissous dans l'acide nitrique. Il faut pour cela que 1 litre de cette solution contienne $5^{gr},42$ de chlorure de sodium fondu.

2° Une *solution décinormale* du même *sel marin* obtenue en étendant d'eau 100 centimètres cubes de la solution précédente afin que le mélange occupe exactement 1000 centimètres cubes.

3° Une *liqueur décinormale d'argent* correspondant à la solution décinormale de sel. On la prépare en dissolvant 1 gramme d'argent dans 15 centimètres cubes environ d'acide azotique et en étendant à un litre.

Si à l'aide de ces trois solutions on veut mesurer le titre d'un alliage, on commence par déterminer grossièrement ce titre par une coupellation.

Supposons que ce titre soit de 0,885 millièmes, on pèse alors un poids de l'alliage tel que ce poids contienne 1 gramme d'argent. Ce poids P doit donc être :

$$\frac{P}{1} = \frac{1000}{0,885}, \text{ d'où } P = 1^{gr},129.$$

On prend donc $1^{gr},129$ de l'alliage, on le place dans un flacon qui est suscep-

tible de recevoir un bouchon de verre rodé lorsque l'on aura besoin d'agiter son contenu.

Le flacon contenant l'alliage et de l'acide azotique, est chauffé au bain-marie jusqu'à dissolution complète de l'alliage, et l'on chasse les vapeurs de peroxyde d'azote par un courant d'air.

Puis, on laisse refroidir, et l'on verse d'un coup 100 centimètres cubes de la solution normale, et, après repos, on ajoute 1 centimètre cube de la liqueur décinormale du sel. S'il se forme un précipité, on laisse déposer et l'on recommence. S'il faut verser $n$ centimètres cubes de cette liqueur, c'est que l'alliage contient $1^{gr} + n \times 0^{gr},001$ d'argent.

En réalité, comme le $n^{me}$ centimètre cube qui a produit un précipité a pu être incomplètement utilisé dans la précipitation, on dira que l'alliage contiendra $1^{gr} + \left(n - \frac{1}{2}\right) \times 0^{gr},001$ d'argent et le titre sera $x$ :

$$\frac{x}{1000} = \frac{1 + \left(n - \frac{1}{2}\right) 0,001}{1,129}. \quad x = 0,887, \text{ si } n = 3.$$

Si le premier centimètre cube de la solution décinormale de chlorure de sodium n'avait pas donné de précipité, cela pourrait tenir à ce que les 100 centimètres cubes de la solution normale de chlorure de sodium étaient plus que suffisants pour précipiter l'argent de l'alliage. Dans ce cas on versera 1 centimètre cube de la solution décinormale d'argent pour neutraliser le centimètre cube de solution décinormale de chlorure de sodium, puis on ajoutera successivement autant de centimètres cubes de la solution décinormale d'argent qu'il en faudra pour ne plus avoir de précipitation. On laissera toujours déposer la liqueur contenue dans le flacon jusqu'à parfaite clarification de la solution qui surnage le précipité. On aura toujours bouché le flacon et on l'aura agité après l'introduction de chaque centimètre cube de liqueur d'argent.

Si $n$ centimètres cubes de cette liqueur ont été versés avant le centimètre cube qui n'a pas provoqué de précipitation, c'est que la quantité d'argent contenue dans l'alliage était $1 - \left(n - 1 - \frac{1}{2}\right) 0^{gr},001$ ou $1 - \left(n - \frac{3}{2}\right) 0,001$, et par suite le titre $x$ de l'alliage est :

$$\frac{x}{1000} = \frac{1 - \left(n - \frac{3}{2}\right) 0,001}{1,129} \qquad \begin{matrix} \text{d'où } x = 0,881 \\ \text{si } n = 6. \end{matrix}$$

Il y a dans tous les laboratoires des burettes permettant de mesurer les 100 centimètres cubes de solution normale de sel marin. Le modèle en usage dans les établissements des monnaies consiste en une burette fermée aux deux bouts par un robinet et que l'on emplit en la mettant en communication par sa partie inférieure au moyen d'un caoutchouc avec un grand flacon contenant la solution et placé à un niveau plus élevé. On ferme le robinet inférieur et le robinet supérieur lorsque la solution a dépassé le niveau de ce dernier robinet.

*F.-P. Dewey* (1) a exposé des considérations intéressantes sur l'exactitude des essais commerciaux d'argent. Pour les essais par voie sèche, il a montré que les inexactitudes proviennent de la scorification d'une partie de l'argent par la coupelle et de la faible volatilisation de l'argent. Il a prouvé qu'en recherchant l'argent dans la scorie et dans la coupelle on pouvait en retrouver.

La *Russell Process Company* a cherché à réunir les documents relatifs à cette question. Ce sont eux qui ont fourni à Dewey une grande partie de ses remarques. C'est ainsi qu'il a pu dire que l'erreur due à l'essai commercial est inversement proportionnelle à la richesse de l'échantillon essayé.

La nature chimique du minerai, sa composition, le traitement qu'il a subi sont des causes qui font varier la proportion des erreurs dans les essais commerciaux. Dans certains produits très riches, comme dans les sulfures lavés par exemple, cette perte peut atteindre plusieurs onces à la tonne (2); les nombres trouvés montrent un déficit de 1,26 à 4,17 p. 100 en argent. En moyenne sur 144 lots, la scorie et la coupelle ont pris 2,03 p. 100 de l'argent total. Il ressort également de ces essais que la proportion de l'argent absorbé par la coupelle est supérieure à celle absorbée par la scorie. La perte par la volatilisation est pratiquement difficile à évaluer.

*L.-W. Andrews* (3) a indiqué une méthode volumétrique de dosage de l'argent qui est basée sur les mêmes phénomènes que la méthode connue de Pisani.

Il ne me semble pas qu'elle présente au point de vue des essais industriels des avantages suffisants pour compenser la délicatesse de son emploi.

**Usages de l'argent.** — La principale application de l'argent est son emploi sous forme d'alliages dans la confection des pièces de monnaie.

*En France* (4), la pièce de 5 francs est au titre de 900 millièmes avec une tolérance de 2 millièmes et les monnaies divisionnaires sont au titre de 835 millièmes avec une tolérance de 3 millièmes ; les médailles et la vaisselle d'argent sont au titre de 950 millièmes et les bijoux à 800 millièmes seulement.

*En Allemagne*, toutes les monnaies d'argent sont à 900 millièmes; en *Autriche-Hongrie* le titre est de 900 millièmes pour le florin et de 835 millièmes pour la couronne; en *Angleterre*, le titre commun des pièces d'argent est de 925 millièmes ; en *Russie*, le rouble est à 900 millièmes, comme les pièces de 25 et 50 kopeks, mais la pièce de 20 kopeks n'est qu'à 500 millièmes ; aux *États-Unis*, au *Chili*, au *Pérou*, les monnaies d'argent sont toutes à 900 millièmes.

*G. Fowler et P. Hartog* (5) ont cherché à préparer des alliages d'argent avec l'intention d'obtenir un produit aussi blanc que l'argent, ne se ternissant pas et pouvant être préparé par la voie électrolytique. Le résultat n'a pas été satisfaisant, mais certains faits établis par ces auteurs sont intéressants. D'abord il résulte de leurs expériences que tous leurs alliages préparés par fusion directe de leurs éléments se ternissent plus vite que l'argent pur. Ces combinaisons

(1) *The Journ. of the American chem. Soc.*, août 1894.
(2) L'once est ici de 31gr,103.
(3) *American chemical Journ.*, 1900, p. 256.
(4) Convention monétaire du 23 décembre 1865.
(5) *The Journ. of the Soc. of chem. ind.*, mars 1895.

étaient formées d'argent et de zinc, ou d'argent et de nickel, ou d'argent, de nickel et de zinc, ou d'argent et d'aluminium, ou d'argent et d'étain, et enfin d'argent uni à du cuivre et à du zinc.

L'essai fait pour se rendre compte de la rapidité à se ternir était fait en ajoutant à la surface de l'argent pur d'une part et de l'alliage d'autre part une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque et en lavant après deux minutes de contact. Toujours la trace laissée sur le métal par le sulfure alcalin était plus marquée sur l'alliage que sur l'argent pur.

En s'appuyant sur les travaux de Silvanus Thomson (1) et de Ponthière il espéraient pouvoir, en réglant convenablement la densité du courant et en prenant l'alliage comme anode, obtenir des dépôts formés des divers métaux à la fois.

En prenant comme anode un alliage d'argent et de zinc et comme électrolyte une solution des cyanures des deux métaux dans un excès d'ammoniaque, ils n'ont obtenu comme dépôt qu'un alliage formé presque exclusivement d'argent (99,8 p. 100 d'argent). Avec un alliage triple d'argent, de cuivre et zinc comme anode renfermant 30,74 p. 100 d'argent et une solution des cyanures correspondant à 67,87 d'argent, 5,17 de cuivre et 27,47 de zinc, ils n'eurent encore qu'un dépôt d'argent (99 p. 100 d'argent), mais ils purent arriver à avoir un dépôt contenant du cuivre en mélangeant à la solution des cyanures une solution de laiton telle qu'on l'emploie pour l'électrolyse directe de cet alliage.

Avec une solution d'alumine dissoute dans la potasse et de cyanure de potassium additionnée de cyanure d'argent, et une anode formée de 90 p. 100 d'argent et de 10 p. 100 d'aluminium, en opérant à 50° et avec 8 à 9 ampères on n'obtint qu'un dépôt d'argent. Ces résultats confirment ceux de Winckler (2) et sont en contradiction avec les brevets de Thomas et Tilley pris en 1855 pour la fabrication par voie électrolytique des alliages d'argent et d'aluminium et d'argent et de cuivre.

On a indiqué un procédé d'argenture des corps non métalliques et en particulier du verre (3) qui a l'avantage d'éviter d'avoir recours au mercure. On commence par laver la plaque de verre avec une dissolution chaude de carbonate de soude ou de crème de tartre. On prend une solution de nitrate d'argent, on y ajoute de l'ammoniaque jusqu'à commencement de précipitation. On filtre le précipité brun formé.

On ajoute à la liqueur claire une dissolution de crème de tartre puis de l'eau. Il faut que la dissolution finale contienne 100 grammes de nitrate et 70 grammes de crème de tartre pour un volume de 300 centimètres cubes.

On verse uniformément ce liquide sur la glace un peu inclinée. Il faut 30 grammes de nitrate d'argent pour 1 mètre carré de surface à argenter.

Ensuite, on laisse la glace horizontale et à 20° C. Après une demi-heure, le dépôt d'argent est fait. On lave plusieurs fois et on laisse sécher. Chaque mètre carré a fixé à peu près 3 grammes d'argent.

On recouvre d'un vernis formé (en poids) de 20ᵖ de résine de dammar,

(1) Cet alliage contenait 95 p. 100 d'argent et 5 p. 100 de zinc.
(2) *Chem. News*, XXVI, p. 157 et *Journ. chem. Soc.*, X, 1134.
(3) *Die Glashütte*, Dresde, 1895, nº 8.

5ᵖ d'asphalte, 5ᵖ de gutta percha et 5ᵖ de benzène; puis, on fait sécher.

On peut fixer galvaniquement une couche de cuivre sur cette glace argentée puis détacher la feuille cuivre-argent du miroir.

On peut fixer aussi une feuille de papier sur la couche d'argent et détacher la feuille papier-argent. Pour appliquer le papier sur l'argent, on commence par couvrir la plaque de verre argentée d'un vernis contenant 1ᵖ de shellac et 10ᵖ d'alcool méthylique. On fait sécher, on répand une couche de colle faite de 1ᵖ de colle forte pour 8ᵖ d'eau.

Après quelque temps on applique une feuille de papier et on met le tout à la presse. On laisse sécher et on enlève avec beaucoup de précaution la feuille de papier ainsi argentée.

On peut argenter les glaces placées horizontalement ou verticalement avec un mélange formé de nitrate d'argent (4ᵖ), d'ammoniaque (2ᵖ), d'alcool (6ᵖ) et d'eau (4ᵖ), après l'avoir abandonné trois ou quatre heures et l'avoir filtré. A la liqueur claire on ajoute 9ᵖ de glucose dissoutes dans 16ᵖ d'alcool et 16ᵖ d'eau. On applique ce liquide sur la glace ; à 72° le dépôt se fait vite. On recouvre d'une couche de vernis au mastic.

*Weldon* (1) a donné un procédé permettant de traiter les objets non métalliques en vue de les rendre propres à être argentés galvaniquement. Pour cela il les couvre d'un vernis auquel il a incorporé une poudre bonne conductrice métallique, puis il les trempe dans une solution à 10 p. 100 d'argent contenant quelques gouttes d'alcool.

*Rosalowsky* (2) a breveté, en 1900, une poudre permettant d'argenter rapidement les objets métalliques. Elle consiste en nitrate d'argent (10ᵖ), sel marin (200ᵖ), manganoborate (200ᵖ), farine fossile (100ᵖ) et eau distillée (600ᵖ). D'une manière générale, l'argenture se fait en versant à la surface du métal à argenter une solution de nitrate d'argent qui produit un précipité d'argent très ténu, puis en recouvrant d'une feuille d'argent et en passant le tout au laminoir, c'est le *placage*. On fait aussi l'*argenture au feu* en recouvrant le métal d'amalgame d'argent ou d'un mélange équivalent et en chauffant le tout au rouge, le mélange pouvant consister en 1ᵖ d'argent précipité, 4ᵖ de sel ammoniac, 4ᵖ de sel marin et 0ᵖ,25 de sublimé. On fait encore l'*argenture à froid*, en frottant l'objet avec un mélange de chlorure d'argent, de sel marin, de craie et carbonate de potassium en présence de l'eau. On fait enfin l'*argenture par voie humide* en plongeant l'objet dans une solution bouillante de 1ᵖ de tartre, de 1ᵖ de sel marin et de 0ᵖ,25 de chlorure d'argent. ; on ne retire la pièce que lorsqu'elle a été recouverte d'une couche suffisante d'argent.

Citons de plus l'*argenture galvanique* qui peut être pratiquée en prenant comme liquide ou bien une solution de cyanure d'argent à $\frac{1}{100}$, ou bien une solution de cyanure de potassium au $\frac{1}{10}$ saturée de chlorure d'argent fraîchement précipité et lavé et additionnée de son volume de la solution de cyanure de potassium.

(1) Brevet français n° 254900, 19 mars 1896-30 juin 1896.
(2) Brevet français n° 299928, 2 mai 1900-22 août 1900.

Les objets en *argenture* ou en *métal anglais* argentés par l'électricité s'appellent l'*alféniде* (métal de Christofle, argent de Chine).

Si l'on veut empêcher ces objets de noircir sous l'influence du gaz hydrogène sulfuré, on peut les recouvrir électriquement d'une couche de palladium. Si on veut au contraire les colorer en noir, on les plonge dans une solution de sulfure de potassium ou dans la solution mixte de sulfate de cuivre et de chlorydrate d'ammoniaque.

L'argent se dépose directement sur le cuivre, le laiton, le fer et la fonte. Dans les autres cas on recouvre le métal d'abord d'une couche de cuivre (1).

**Préparation du nitrate d'argent.** — L'azotate d'argent ou *pierre infernale* se prépare en dissolvant un alliage quelconque de cuivre et d'argent dans l'acide nitrique, évaporant et calcinant jusqu'à décomposition totale du nitrate de cuivre. On reprend par l'eau, on fait cristalliser. On peut fondre le produit et le mouler en baguettes.

Sa dissolution sert à teindre les cheveux en noir. On l'appelle alors *eau d'Égypte* ou *de Perse* ou *de Chine* ou *eau africaine.*

La photographie en consomme de grandes quantités. La médecine l'emploie à l'intérieur, avec succès dans l'ataxie locomotrice (Charcot), dans la diarrhée et dans la dysenterie chroniques, et avec une efficacité douteuse dans l'épilepsie, la chorée, l'asthme, la myélite chronique et la sclérose en plaques.

A l'extérieur, on l'utilise dans les catarrhes des muqueuses, dans les maladies du pharynx et du larynx. A la dose de $\frac{1}{500}$ il constitue le meilleur antiseptique des vessies infectées par le bacterium coli.

On l'emploie aussi en médecine en solution au $\frac{1}{2000}$.

Il agit comme hémostatique dans les hémorragies capillaires.

Pour les usages internes, on le dose en pilules de $0^{gr},01$ et on prescrit deux à dix pilules en vingt-quatre heures.

Les collyres sont des solutions au millième ou au demi-millième.

Le nitrate d'argent entre dans la composition de combinaisons d'argent soluble dont les solutions aqueuses ne sont pas précipitées par le sel marin ni par l'albumine. *A. Liebrecht* (2) de Vienne et *Rohmann* de Breslau ont pris un brevet pour la préparation d'un semblable produit, obtenu en traitant 3 kilogrammes de caséine sodique sans excès d'alcali par 300 grammes de nitrate d'argent et en dissolvant le mélange dans l'eau tiède. La liqueur traitée par l'alcool donne un précipité qu'on sèche doucement (dans le vide par exemple). On broie finement et on obtient un produit neutre au tournesol présentant les propriétés énoncées plus haut.

La *Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline* a pris un brevet pour préparer un produit possédant les mêmes avantages et obtenu de la même manière (3).

(1) Fischer et Wagner, *loc. cit.*, p. 398.
(2) Brevet allemand L. 9049, 5 mai 1894-22 avril 1895.
(3) Brevet français n° 242933, 16 novembre 1894-6 mars 1895.

# OR Au = 197,2

**État naturel.** — L'or se rencontre le plus souvent dans la nature sous la forme d'*or natif* qui, lorsqu'il est cristallisé, affecte la forme du cube ou l'une de celles qui en dérivent (octaèdre, dodécaèdre rhomboïdal). Le plus généralement, l'or natif est en masses filiformes, lamelleuses, en grains, et ces dépôts sont alors appelés des *pépites*.

Mais, on trouve aussi l'or allié à l'argent, et cet alliage prend le nom d'*électrum*, lorsque la proportion de l'argent dépasse 5 p. 100.

On connaît aussi la *porpézite* qui, en plus de 4,17 p. 100 d'argent, renferme 9,85 de palladium et 85 p. 100 d'or.

La *rhodite* contient jusqu'à 43 p. 100 de rhodium ; la *maldonite* est formée de $\frac{2}{3}$ d'or pour $\frac{1}{3}$ de bismuth.

L'*or telluré* ou *or graphitique* contient 60 p. 100 de tellure, 10 p. 100 d'argent et 20 p. 100 d'or ; c'est la *sylvanite*.

L'*or telluré plombifère* ou *or de Nagyag* est cristallisé en prismes comme le précédent et, comme lui, se trouve en Transylvanie (à Nagyag). C'est la *nagyagite* qui renferme 44,75 p. 100 de tellure, 26,75 p. 100 d'or, 19,5 p. 100 de plomb, 8,5 p. 100 d'argent.

On trouve encore l'or combiné au soufre, à l'antimoine et au mercure. Il accompagne souvent le fer et le cuivre et on le trouve dans les terrains des divers âges géologiques.

Dans les terres et alluvions aurifères, le fer oxydulé accompagne toujours l'or natif et l'on y trouve aussi du fer titané.

L'or a été souvent accumulé par des agents mécaniques naturels dans des dépôts connus sous le nom de *placers* qui sont, au point de vue industriel, les meilleures sources de l'or.

Les alluvions aurifères forment, ou bien des *alluvions modernes*, qui ne dépassent pas le lit du cours d'eau, ou bien les *alluvions anciennes des vallées* qui occupent le flanc des coteaux, ou enfin les *alluvions anciennes des plateaux*, souvent recouvertes des formations sédimentaires.

Les principales régions où l'or est abondant sont :

Le *Comstock lode*, célèbre filon de 7 kilomètres de long, qui a alimenté dans le Nevada les trois districts de Gold Hill, de Virginia et d'Ophir. C'est un gîte placé sur le versant occidental des montagnes Rocheuses et qui mérite le nom de *solfatarien* (1), parce qu'il résulte de puissantes solfatares.

(1) De Lapparent, *Traité de Géologie*, 3e édition, II, 1488.

Le *Comstock lode* est essentiellement un filon de quartz (1) situé au contact d'une roche qui constitue la masse du mont Davidson. Les minerais nobles se composent surtout de sulfure d'argent, de galène riche, d'argent et d'or natifs, associés à des sulfo-antimoniures en certains endroits. Les parties les plus productives contenaient en moyenne un poids d'argent égal à celui de l'or.

Les endroits riches formaient, au milieu du quartz, d'énormes lentilles irrégulières appelées *bonanzas*, masses argileuses pénétrées de minerais. La plus importante *bonanza* de Gold Hill avait 300 mètres de longueur sur 250 mètres de hauteur.

Le Comstock lode a donné dans les cinq premières années de son exploitation 340 millions de francs de métaux précieux. En 1893, les différentes bonanzas avaient fourni 1500 millions en or et en argent. On a creusé le sol jusqu'à 950 mètres de profondeur et la chaleur y était telle qu'on ne pouvait plus y travailler.

Il est assez remarquable que l'eau possède une température élevée dans cet endroit, atteignant, en 1881, jusqu'à 76° C. dans le niveau inférieur des mines de Gold Hill. Cette température et la présence d'hydrogène sulfuré dans cette eau sont dues à l'activité volcanique de la région.

Les filons aurifères du *Colorado* ont des caractères analogues à ceux du Comstock; l'or s'y trouve en mouches au milieu de pyrites (2).

Le principal gisement de l'or de la *Californie* est dans des alluvions ou *placers* recouvertes d'une nappe de basalte qui a, par endroits, 50 mètres d'épaisseur.

L'or s'y trouve en *pépites* ou en *paillettes*. Il est à remarquer que les alluvions aurifères californiennes ont une orientation différente du régime actuel des eaux. Elles forment des traînées dirigées souvent à angle droit relativement aux vallées modernes, et elles sont à une altitude dépassant de 400 à 500 mètres le fond de ces vallées.

La puissance de ces alluvions est de 150 à 200 mètres et elles renferment un *gravier bleu* à leur base qui est plus riche en or que le gravier sableux de leur partie supérieure. Le schiste qui forme le substratum est appelé *bed-rock*; il est imprégné d'or en fragments.

Dans cet endroit la profondeur du filon ne vaut pas sa surface. Ainsi, la mine Eureka, qui a donné 22 000 000 francs d'or en neuf ans, n'a plus valu la peine d'être exploitée à 200 mètres de profondeur. Certains filons de quartz ne présentent pas d'or si on les regarde à l'œil nu. Ils ont cependant quelquefois 50 à 75 francs d'or à la tonne.

Les gros fragments d'or n'ont jamais été trouvés dans les filons quartzeux, mais dans les pépites provenant du lavage des placers.

Dans les *montagnes Rocheuses*, on a vu du quartz aurifère dans les schistes des *Black Hills*.

Le filon le plus remarquable est celui de *Homeslake*, qui a plus de 1500 mètres de long sur 30 à 60 mètres de large.

Le *Venezuela* et la *Guyane* possèdent aussi des gisements importants et particulièrement intéressants pour les géologues, à qui ils ont fourni une

(1) Becker, in Powell, *Second annual Report*, Washington, 1882.
(2) Hague, *Geol. explor. of the 20th parallel*, 1870.

théorie de la formation des dépôts aurifères. D'après de Lapparent (1), on peut conclure que l'or est arrivé avec le fer à l'état de sulfure et peut-être de tellurure lors de l'épanchement de la diorite, et qu'il s'est isolé au sommet du filon dans la zone où le fer passait à l'état d'oxyde.

*Les gîtes d'or natif seraient alors comme le chapeau de fer des filons de pyrite aurifère*, et il est possible que les eaux chlorurées superficielles aient d'abord transformé les composés naturels de l'or en chlorure qui, comme on le sait, se décompose facilement en donnant un dépôt d'or.

En Afrique, on a trouvé de l'or en *Guinée*, au *Congo*, le *long du Niger*, dans la région du *Natal* et du *Transvaal* (2).

Les *gisememts d'or transvaaliens* appartiennent à deux types principaux intercalés dans deux formations géologiques considérées comme à peu près contemporaines : d'une part, ce sont les conglomérats aurifères au *Witwaterstrand*; d'autre part, ce sont les filons-couches, représentant le type africain, de Barberton, Lydenburg, etc. Ces derniers appartiennent à la région montagneuse de l'est.

Dans la *Rhodesia*, dans le *Matabeleland*, le *Mashonaland* et le *Manicaland*, on a trouvé des gîtes d'or nombreux, mais irréguliers.

Ces gisements se poursuivent dans le *Mozambique* portugais et dans le nord-ouest presque jusqu'au *Congo belge*, dans le district de Kansanshi.

Il est remarquable que l'on trouve aussi des mines de charbon dans le Transvaal autour de Johannesburg et à l'est de Prétoria.

L'*Australie* renferme des *placers* d'une grande richesse dont la puissance varie de $0^{m},25$ à 6 mètres et qui sont, comme ceux de la Californie, recouverts de lave *basaltique*. L'or, dans ce pays, se trouve dans le terrain *houiller*: dans la terre de *Van Diémen*, on a signalé la présence de l'or dans une couche de houille (3). La plus grosse pépite d'or trouvée en Australie pesait 68 kilos. Dans ces alluvions aurifères on rencontre en plus le diamant, la topaze, la tourmaline, la cassitérite, etc.

On admet pour l'Australie deux venues d'or, l'une contemporaine du Silurien supérieur, l'autre datant de la fin de l'ère tertiaire.

L'or a été découvert dans le voisinage de Sydney, à Victoria en 1851, puis dans la Nouvelle-Galles du Sud, la Queensland, l'Australie de l'ouest et du sud, puis dans la Nouvelle-Zélande et la Tasmanie. La Nouvelle-Calédonie renferme quelques bons filons de quartz aurifère.

L'Europe n'est pas dépourvue d'or. On en trouve dans l'Oural et aussi à l'autre extrémité du continent. En Espagne, dans les Asturies, *surtout en Andalousie*, et le long de l'Ebre, on peut en recueillir. Il en est de même en Italie dans les *environs du mont Rose*, dans les vallées d'Aoste et d'Auzarque, dans la Ligurie.

Nous examinerons avec quelque détail les gisements de la *Hongrie* et de la *Transylvanie*, puis ceux de la France.

(1) De Lapparent, *loc. cit.*, p. 1491, en se fondant sur une communication de l'ingénieur G. Naissant, relative aux mines de Jesurun.

(2) Voy. de Launay, *Les richesses minérales de l'Afrique*, Paris, Béranger, 1903.

(3) V. Groddeck, *Erzlagerstätten*, p. 271.

Dans le district de *Schemnitz* (1), en Hongrie, l'allure des filons est celle de veines entrelacées et se rattache au type californien comme les gîtes aurifères de *Vöröspatak-Nagyag*, en Transylvanie.

L'or répandu dans le quartz avec les pyrites, soit natif, soit combiné au tellure, occupe des filons irréguliers dans la roche éruptive elle-même ou dans un conglomérat tertiaire. Comme au Comstock lode, la roche a subi l'action des émanations sulfureuses.

Dans le conglomérat, on remarque que la richesse en minerai noble est d'autant plus grande que les filons sont plus intimement fondus avec la roche encaissante et que les galets quartzeux de cette dernière sont plus gros (2).

L'or de Vöröspatak est souvent en cristaux renfermant aussi de l'argent.

En France, on est en droit de supposer que l'or était abondant, puisque les Gaulois portaient des armes dorées et que certaines dénominations telles que l'Aurière sont assez fréquentes dans la région du Limousin. On pense (de Lapparent) que l'or était en compagnie de l'étain dans les filons quartzeux et que, seule, la tête des filons contenait de l'or natif, tandis que, dans la profondeur, il était à l'état de pyrites. Certains conglomérats du terrain houiller, dans le Gard, sont aurifères.

Actuellement, l'or est charrié en paillettes dans les cours d'eau tels que le Rhin, l'Ariège, la Garonne (près de Toulouse), le Rhône, l'Arve, le Gardon, la Cèze, l'Ardèche, l'Hérault. Il faut une vingtaine de paillettes pour faire un milligramme, et un kilogramme d'or correspond à un poids de sable 7 millions de fois plus considérable.

L'or en filons existe dans les cuivres gris de Pontvieux (Puy-de-Dôme), de Plancher-des-Mines (Haute-Savoie), dans les mines d'étain de Cieux et de Vaulny (Haute-Vienne) et surtout à la Gardette (3) dans l'Isère.

La composition des divers échantillons d'or est très variable. En voici des exemples (4) :

| Provenance. | Au (p. 100). | Ag (p. 100). | Cu. |
|---|---|---|---|
| Schabrowski (Sibérie)..... | 98,96 | 0,16 | » |
| Californie..... | 96,42 | 3,58 | » |
| Sénégal..... | 86,80 | 11,80 | 0,90 |
| Canada..... | 87,77 | 12,23 | » |
| Vöröspatak (Transylvanie)..... | 60,49 | 38,74 | » |

La production de l'or en 1897 a été dans le monde de 359 040 kilogrammes. Les principaux pays producteurs ont été :

| | | |
|---|---|---|
| La Russie..... | 32 408 | kilogrammes. |
| Les États-Unis..... | 89 092 | — |
| Le Canada..... | 9 314 | — |
| Le Mexique..... | 10 715 | — |
| La Colombie..... | 5 869 | — |
| La Chine..... | 9 993 | — |
| Les Indes anglaises..... | 10 983 | — |
| Le Transvaal..... | 85 342 | — |
| Les sept colonies d'Australie..... | 80 399 | — |

(1) Zeiller et Henry, *Ann. Min.* (7), III, 207.

(2) Höfer, *Zeits. d. d. g. G.*, XVII, p. 333.

(3) Note sur la situation géographique et la valeur des gisements aurifères et argentifères de La Gardette (Isère), par Sauterreau, Paris, 1897; Dubuisson, Imprimerie des arts et manufactures.

(4) *Dict. de chim. pure et appliq.*, t. II, 1re part., p. 643.

La production de l'or en France et dans les coloniees françaises a été faible durant cette même année :

| | | |
|---|---|---|
| France seule..... | 327 | kilogrammes. |
| Guyane française..... ..... | 1862 | — |
| Soit..... | 2189 | kilogrammes. |

Un géologue viennois, *Süss* (1), avait prophétisé en 1877 l'épuisement des mines d'or pour une date prochaine. Le Dr G. Ruhland a réfuté cette opinion.

*Sonstadt* a signalé l'or dans l'eau de la mer et en évalue la teneur à 0gr,05 par tonne (2).

Historique. — Avant l'antiquité classique, qui avait surnommé l'or le roi des métaux, ce métal paraît avoir été employé par les hommes des temps préhistoriques, car on le trouve associé au bronze et au cuivre dans les objets qui leur ont appartenu.

On a trouvé des bijoux d'or chez les anciens Incas et dans le trésor de Priam, le cercueil d'Agamemnon, dans les fouilles de Pompéi, dans les restes antiques de l'Égypte (3), de l'Assyrie, de la Lydie, de l'Étrurie et de la Grèce.

La date connue de la première exploitation de l'or remonte à 2000 ans avant notre ère, lorsque l'empereur chinois Hoang-Ti commanda l'extraction de l'or des montagnes Kalon et Yung-Hon et fit frapper de la monnaie d'or.

A la même époque, des esclaves étaient envoyés retrer de l'or dans les alluvions de l'Inde (4), de l'Afrique équatoriale, du massif de l'Altaï (5), et les trésors des temples de Ninive, de Thèbes, de Khorsabad, de Memphis et de Jérusalem s'emplissaient d'objets fabriqués avec le précieux métal.

Enfin, la race aryenne a compris l'importance de l'exploitation de l'or, puisqu'elle se révèle dans ses plus anciens récits fabuleux par la conquête de la Toison d'or par Jason dont les compagnons semblent avoir connu le procédé de *lavage au blankett* que nous croyons moderne pour l'avoir inventé de nouveau dans l'exploitation des placers d'Australie et de Californie.

Les Grecs furent surtout d'habiles orfèvres et transportèrent dans leurs temples de Délos, de Delphes, de Thèbes et d'Éphèse les richesses d'abord entassées dans l'Asie occidentale.

Les Romains ont fait exploiter tous les gisements du monde connu d'eux par leurs esclaves, et c'est d'eux que date la circulation monétaire ; elle a son origine en somme à la prise de Carthage, qui livra aux Romains les richesses des populations sémitiques de l'Afrique.

Le moyen âge vécut sur les réserves venant des Romains avec quelques suppléments amenés de l'Inde et de la Perse.

Lorsque la conquête de Constantinople vint fermer la route de l'Asie, les Européens se répandirent sur l'Océan et ce fut le tour de l'Amérique d'approvisionner d'or le vieux continent. Puis, vient la période moderne et la découverte des gîtes dont nous avons donné la description.

(1) *Mercure scientifique*, 1892, p. 35.
(2) *Proceed. Roy. Soc.*, London, 1882.
(3) M. Berthelot, *C. R. Acad. des Sc.*, 27 août 1900.
(4) Strabon parle de mines situées sur le territoire de Sopeithès dans les Indes.
(5) Agatharsidès de Gnide cite les mines de l'Altaï comme exploitées par les Éthiopiens, les Mèdes et les Perses.

Pline et Vitruve ont décrit les propriétés de l'or et la dorure au mercure; les alchimistes ont fait connaître l'eau régale qui peut le dissoudre; André Cassius a découvert la couleur pourpre qui porte son nom en 1685, et Kunkel l'a appliquée à la décoration du verre.

Actuellement, la production de l'or est toujours croissante, et la valeur du métal, à peu près fixe, est environ 3 fr. 43 le gramme (1).

## EXTRACTION DE L'OR

Les procédés employés pour l'extraction de l'or sont :

1° Le lavage des matières aurifères;

2° L'emplombage et l'amalgamation, c'est-à-dire la dissolution dans d'autres métaux;

3° La dissolution et la précipitation par des procédés chimiques;

4° Les procédés électrolytiques.

Disons que, d'une manière générale, on peut exploiter avec profit un minerai d'or en renfermant $\frac{1}{100\,000}$ et que l'on peut avoir avantage à traiter des sables ne contenant que quelques millionièmes.

La tonne d'alluvions, en Australie, donne 3 grammes d'or environ, et la tonne de filons 20 grammes. Les chiffres sont à peu près les mêmes pour la Californie, la Colombie, l'Altaï et l'Oural. Dans le Rhin, le sable ne contient pas $\frac{1}{100\,000\,000}$ d'or.

**Lavage des minerais d'or.** — Le plus ancien appareil est la *batée* ou *pan*, qui est une sorte de plat rond de $0^m,50$ de diamètre et de $0^m,12$ de profondeur que l'on emplit de 10 litres environ de sable d'alluvion et dans lequel on met de l'eau que l'on renouvelle de temps en temps. Cet appareil est agité par un homme qui le prend à deux mains et qui lui imprime un mouvement giratoire en inclinant l'un de ses bords vers l'extérieur afin que les parties légères soient expulsées avec l'eau qui déborde. On débourbe à la main les parties argileuses formées de morceaux un peu gros avant de les mettre dans le pan.

Le *laveur hydraulique centrifuge de Bazin* se compose d'une coupe sphérique contenant le sable à traiter mêlé d'eau. Cette coupe tourne autour de son axe vertical, et les parties les plus légères qui grimpent sur ses bords et qui tombent au dehors sont reçues dans une cuve pleine d'eau au milieu de laquelle est fixé l'axe autour duquel tourne la coupe mobile. Cet appareil moins primitif que le précédent, rend déjà le lavage moins coûteux.

Le *berceau* ou *rocker* est une boîte de 1 mètre de long et de $0^m,50$ de large qui oscille autour d'un axe parallèle à sa longueur. Le fond est plus relevé à une extrémité qu'à l'autre, et ce fond porte deux baguettes transversales de 2 centimètres d'épaisseur. Si on jette la lavée à la partie élevée du fond et qu'on la fasse entraîner par un courant d'eau, l'or dense et les gros graviers seront arrêtés par les baguettes, et les sables légers (entraînant,

(1) KNAB, *Loc. cit.*, p. 343.

il est vrai, des parcelles d'or) seront emmenés avec le courant d'eau.

Le *long-tom* est une auge en bois de $3^m,50$ de long et de $0^m,50$ de large formée d'un canal de bois incliné muni de baguettes qui servent à arrêter l'or. Avant de tomber dans le canal, la lavée doit traverser une tôle perforée qui arrête les gros graviers; de plus, le fond du canal contient du mercure qui amalgame l'or et fixe les parties fines.

Le *sluice-boxe* est analogue au long-tom, mais de dimensions beaucoup plus grandes. Ainsi, il a souvent 1 mètre à $1^m,80$ de longueur sur 1 mètre de profondeur et 1 à 2 kilomètres de long. Son fond reçoit un pavage de gros blocs qui le protège, mais qu'il faudra retirer à la fin de l'opération qui consistera à verser du mercure (15 kilogr. par 100 mètres carrés environ) sur ce fond et à faire passer la lavée à l'aide d'un courant d'eau dont le volume sera environ dix fois celui du sable. La pente du fond est de 2 à 6 centimètres par mètre.

L'*auge sibérienne* est analogue au long-tom, ou plutôt au berceau, mais cependant l'ouvrier a plus de part au lavage, parce que la nature du minerai, souvent constitué de matières argileuses, forme des mottes que l'ouvrier doit écraser.

L'auge sibérienne traite 240 kilos de minerai à la fois.

L'*ingenio* de l'Amérique du Sud est l'analogue du sluice-boxe, mais à son entrée se trouve une cavité formant ressaut suivie d'une partie plane recouverte de toile, de mousse et de roseaux qui arrêtent l'or que l'on en retire à la fin de chaque journée.

Rivière-Dejean et Allain ont inventé un appareil nommé *appareil à angles déterminés*. Il consiste en un débourbeur dans lequel les parcelles d'or sont mobilisées de manière à être détachées des matières qui les imprègnent; puis, elles traversent un canal renfermant une série de fossés transversaux dans lesquels sont arrêtées les parties lourdes de plus en plus riches en or. Ce canal est formé de quinze compartiments successifs pesant chacun 12 kilos, et par conséquent il est démontable et transportable.

L'appareil Thénot est analogue, mais l'amalgamation produite par le mercure placé au fond de l'appareil vient aider à retenir l'or.

La *frue vanning machine* est cet appareil déjà décrit dans la métallurgie de l'argent et consistant en une toile sans fin caoutchoutée, sur laquelle vient tomber la lavée et qui remonte sans cesse les parties lourdes alors qu'elle laisse s'écouler les parties légères.

Le lavage ne donne pas un rendement excellent, parce que les gros morceaux contenant peu d'or n'ont pas une densité très supérieure à ceux qui n'en renferment pas.

Dans la Californie, on a pratiqué le procédé dit de l'*abatage hydraulique*, qui consiste en ceci : on commence par capter par des barrages des eaux de rivières afin de recueillir les eaux hivernales dans de véritables lacs artificiels que l'on doit établir dans les parties hautes de la vallée. Ces lacs contiennent des millions de mètres cubes d'eau que l'on amène au moyen de fossés appelés *ditches* près du lieu d'exploitation.

Après ces fossés, l'eau passe dans des canaux en bois (*flumes*) ou dans des tuyaux de fonte aériens supportés par des charpentes légères. Au point même de l'exploitation, l'eau arrive dans des tuyaux de fonte de diamètre tel que sa

vitesse à la sortie de cette conduite soit de 40 à 50 mètres par seconde. Le débit peut s'élever à 150000 mètres cubes en vingt-quatre heures.

Ce jet formidable est lancé contre les alluvions aurifères de la montagne qui sont entraînées avec violence en un véritable torrent de boue. Ce torrent passe alors dans les *sluices* où le mercure retient l'or à cause des intervalles des pavés qui en forment le fond.

Le mérite de ce procédé, c'est le peu de main-d'œuvre, puisque quatre hommes suffisent pour faire tomber ainsi 3 000 mètres cubes de sables par jour et retirer par suite environ 3 kilogrammes d'or.

*Cumenge et Fuchs* ont étudié avec beaucoup de soin ce procédé. Nous ne pouvons pas exposer ici tous les développements qu'ils ont donnés à cette étude; mais nous devons dire que le succès de la méthode dépend de la manière dont les ingénieurs ont organisé l'amenée de l'eau et de celle dont ils ont relevé la situation du bedrock, afin d'avoir bien choisi l'endroit de départ des eaux chargées des boues stériles.

L'amalgame d'or est souillé d'autres amalgames. On le purifie par divers procédés sur lesquels nous reviendrons, puis on le distille dans un appareil analogue à celui décrit pour la distillation de l'amalgame d'argent.

Le prix de revient par mètre cube de gravier traité est, d'après Th. Egleston, de 0 fr. 10 à 0 fr. 30 dans les diverses mines de Californie (Roarch Hill, Richardson, Iowa Hill, Indépendance, Wisconsin).

Dans une localité d'Australie, d'après G. Lock, il suffit qu il y ait 0$^{gr}$,13 d'or par mètre cube pour couvrir les frais.

On ne recueille que 33 p. 100 de l'or existant réellement dans les sables par ce prodédé hydraulique, parce que, d'une part, les particules très fines d'or (*floating gold*) flottent et sont entraînées par l'eau; d'autre part, certaines substances analogues à de la rouille (*rusty gold*) recouvrent l'or d'une pellicule qui empêche l'amalgamation; enfin, les morceaux de quartz emportent avec eux un peu de l'or qui y est fixé.

Les différentes méthodes permettent de traiter par homme et par jour, avec chacun des appareils suivants; les volumes de sable mis en regard :

| | |
|---|---|
| Pan ou batée | 0$^{mc}$,20 |
| Berceau | 0$^{mc}$,80 |
| Long-tom | 1$^{mc}$,50 à 2$^{mc}$,00 |
| Laveur hydraulique Bazin | 1$^{mc}$,00 à 1$^{mc}$,50 |

Avec ces appareils on arrive au prix moyen de 5 à 10 francs par mètre cube traité pour la Californie, où la main-d'œuvre est à 10 et à 15 francs.

Avec le sluice-boxe on arrive à 0 fr. 25 et même à 0 fr. 15 (Knab).

On peut broyer à sec les minerais sans que l'usure des appareils soit trop grande et que l'attaque par les dissolvants (cyanure) se fasse moins bien (1). C'est le procédé Knox.

**Traitement par la méthode d'amalgamation.** — Quelquefois, on amalgame en même temps qu'on procède au lavage. Cela se pratique surtout avec des

(1) F. White, *Proc. Inst. mining and metall.*, 1899.

sables enrichis à 20 ou 30 p. 100. Ils sont alors broyés et triturés avec du mercure.

Le plus souvent l'amalgamation se fait avec de l'or natif contenu dans les quartz aurifères lorsque l'or s'y trouve sous une forme qui rend l'amalgamation possible. Ce sont ces quartz qu'on appelle en Amérique le *free milling ore*. Il y a des quartz désignés sous le nom de *refractory ores* dans lesquels l'or, plus ou moins combiné à de l'oxyde de fer et à de la silice, ne se fixe pas sur le mercure. Il en est de même des minerais connus sous le nom de *sulphurets* qui sont des sulfures d'or impurs.

Les minerais dits refractory ores et sulphurets devront subir des traitements spéciaux avant d'être soumis à l'amalgamation ou à d'autres procédés (grillage, dissolution, etc.).

En supposant les minerais appartenant au type *free-milling ore*, nous avons à considérer deux opérations à effectuer : le broyage proprement dit et l'amalgamation.

Le broyage se pratique dans des moulins à bocards dits *stamp-mills*, en Amérique.

Le broyage se fait en présence d'eau. On commence par faire passer le minerai dans un concasseur spécial, après l'avoir grossièrement trié par un passage sur des grilles, puis dans les moulins à bocards.

Ensuite, la masse pulvérisée passe à travers une grille assez fine qui ne laisse passer que la *pulpe*.

Cette pulpe est amalgamée, et les parties fines qui ont échappé à l'amalgamation sont concentrées en vue de retenir les matières aurifères qu'elles contiennent ; cette concentration sera faite avec le *frue-vanner*.

Il convient de dire quelques mots de certains appareils de broyage avant de parler de l'amalgamation proprement dite.

Ainsi, au lac Supérieur, on emploie des marteaux-pilons analogues à ceux qui servent en Europe dans la métallurgie de l'acier. Ces marteaux peuvent broyer 150 tonnes de minerai par jour ; ils sont animés d'un mouvement de rotation au moment où ils frappent le dé, et la cuve est elle-même mue d'un mouvement dans le plan horizontal afin de renouveler les surfaces des morceaux de minerai à piler.

Le marteau-pilon de cette espèce s'appelle le *ball-stamp* et marche à la vapeur.

On a perfectionné ces appareils en les munissant de ressorts de telle sorte que la force du coup, en tendant le ressort, est utilisée à faire remonter le piston. On peut alors donner trois cents coups à la minute.

Dans certaines exploitations on se sert d'instruments à force centrifuge comme le *désintégrateur Carr* et le *broyeur Vapart* ou le *pulvérisateur Cyclone* déjà décrits.

On a imaginé encore des appareils à cylindres broyeurs connus sous les noms de *Huttington-Mill* et de *Krom's roll* qui ont donné de bons résultats.

L'amalgamation se fait dans les moulins à bocards.

Le mercure est versé par le même conduit que le minerai ; l'eau entre par l'ouverture annulaire que le couvercle en bois des mortiers laisse autour de la tige du piston.

Au *Dakota*, aux États-Unis, où l'on a extrait l'or du filon de Homestaka, il y avait, vers l'année 1890, six concasseurs, cent vingt pilons, et les poussières concentrées au frue-vanner étaient traitées à part. Généralement ces poussières étaient soumises au traitement de la méthode de Plattner qui consiste à griller, à attaquer par le chlore, à dissoudre dans de l'eau et à précipiter l'or de la dissolution.

La perte de l'or par le procédé des *stamp-mills* est de 10 à 20 p. 100 ; la perte du mercure est faible, et ne dépasse guère le poids de l'or recueilli.

Il est difficile de trouver un bon appareil d'amalgamation, à cause de toutes les conditions qu'il doit remplir : contact prolongé et intime de la pulpe et du mercure, perte très faible d'or et de mercure, vol presque impossible, dépense réduite de l'eau qui sert à délayer et à entraîner. Il faut au moins un mètre cube d'eau pour un mètre cube de pulpe ; quelquefois, une quantité six fois supérieure est encore insuffisante. Cela dépend de la nature du minerai.

Longtemps on a pensé, en Europe, que les moulins tyroliens à amalgamation réalisaient la meilleure disposition pour ce genre de travail ; aussi, quoiqu'on ne les emploie plus qu'en Hongrie et en Transylvanie, nous les décrirons rapidement. Le minerai est cassé à la main, puis bocardé (dix pilons pour une installation), et la poussière est envoyée par un courant d'eau dans les moulins. Les neuf moulins sont placés sur trois étages superposés de manière que la poussière traverse trois moulins avant d'être entraînée.

Entre chaque rangée de moulins et entre les moulins d'une même rangée sont disposés des plans inclinés de $2^{m},50$ de long sur $0^{m},50$ environ de large recouverts d'une étoffe de laine dont les aspérités arrêtent les particules d'or.

Les moulins consistent en une cuvette en fonte contenant du mercure (sous 1 à 2 centimètres d'épaisseur) et traversée en son milieu par un arbre vertical portant un support horizontal en bois muni de couteaux en tôle épaisse. Lorsque l'axe vertical tourne, les couteaux brassent la masse de sable humide et le mercure de manière à provoquer une amalgamation assez complète. La rotation est réglée à *quinze ou vingt* tours à la minute. Au bout d'un mois ou deux, on recueille l'amalgame qui est à 28 ou 40 p. 100 au plus d'or. On lave les couvertures de laine recouvertes d'une poussière riche en or provenant du passage des boues expulsées des moulins. Cette poussière est mise en suspension dans des bassins de décantation et la partie contenant l'or est amalgamée et distillée.

Les pertes en or sont de 7 à 14 p. 100. Les pertes en mercure, après toutes les manipulations, filtrations et distillations, peuvent atteindre 25 p. 100. Il faut 4 parties de mercure pour une partie d'or contenue dans le minerai.

En Amérique, l'amalgamation se fait avec les mêmes *pans* que nous avons décrits dans l'amalgamation de l'argent.

*Bazin* a imaginé un appareil à force centrifuge qui a donné de bons résultats. Il consiste en une cuvette mise en mouvement de rotation de manière que le mercure qu'elle renferme vienne en tapisser la surface interne. Alors on y laisse tomber le minerai par un entonnoir qui reçoit la lavée d'un mélangeur-distributeur placé à un étage supérieur. Les parties légères sont vite entraînées en dehors de l'appareil, et les parties lourdes très bien amalgamées.

*Bazin* a voulu rendre l'opération plus rapide en faisant passer le courant électrique d'une machine Siemens au travers du mercure, le courant circulant de l'axe de l'appareil à sa périphérie.

Cet appareil est démontable et facile à transporter dans les pays d'accès difficile.

De 1878 à 1891 on a imaginé beaucoup d'amalgamateurs; mais, depuis les brevets de Bazin (1878) on ne peut pas dire, je crois, qu'aucun de ces appareils ait été beaucoup employé. Ce sont les inventions de Gauthier (1879), de Thénot et Wilson (1881), de Sébillot, Vauréal, Maurice (1882), puis de Moons. Daglish, Manes et Romany. Ce dernier paraît avoir été remarqué des ingénieurs.

On peut aussi pratiquer l'amalgamation à sec.

*Jordan* et *Longden* font passer les poussières dans un long tube descendant au fond d'une caisse de manière que cette poussière, chassée par la force centrifuge, doive pénétrer à la partie inférieure d'une masse de mercure de $0^m,75$ de hauteur et qui est chauffée par un manchon extérieur dans lequel passe de la vapeur d'eau.

De plus, la poussière aurifère, en traversant le mercure, rencontre des agitateurs à palettes qui retardent son mouvement ascensionnel et prolongent son contact avec le mercure.

L'amalgame d'or, très dense, tombe à la partie inférieure de l'appareil et se dépose dans une sorte d'entonnoir.

La poussière qui sort en grande partie privée d'or à la surface du mercure subit l'action d'un fort courant d'air qui la chasse dans un large tuyau. Elle tombe à des distances variables suivant la densité de ses parties, ce qui la classe et la concentre lorsqu'elle retient encore du métal précieux. L'appareil peut être fermé à clef, ce qui évite les effets de la négligence ou de la malhonnêteté possibles des personnes qui l'avoisinent.

Après l'amalgamateur électrique de Bazin, son idée a été reprise par deux inventeurs : *Manes* et *Molloy*.

Dans l'appareil de Manes, la poudre et l'eau passent entre une série de cônes superposés et de brosses mises en relation avec un générateur d'électricité.

Dans l'invention de Molloy, qui a été utilisée en Amérique et au Transvaal, es électrodes sont constituées, l'une par un cylindre de plomb, l'autre par le mercure déposé au fond d'un baquet de un mètre de diamètre et de 25 millimètres de profondeur. La couche de mercure a 13 millimètres d'épaisseur et sert de cathode. Le cylindre de plomb plonge dans un vase placé au milieu du baquet et renfermant du sulfate de soude. L'hydrogène qui se dégage le long du mercure empêche son oxydation, qui est le principal empêchement à l'amalgamation complète de l'or. De plus, un disque pesant flotte sur le mercure et appuie sur le mélange des boues aurifères et du mercure, de sorte que ces boues, arrivant par un canal central, pénètrent dans le mercure pour ne pouvoir en ressortir que dans l'espace annulaire laissé entre le disque et la paroi du baquet.

*Désignolle* a le premier essayé d'amalgamer l'or non pas par le mercure, mais par le bichlorure de mercure, en présence du fer. Cette méthode permet d'extraire l'or de tous ses minerais même à l'état de sulfure, tandis qu'elle ne serait pas applicable à l'extraction de l'argent de son sulfure. Les frais sont de 10 francs par tonne.

Le minerai est pulvérisé et additionné d'eau de manière a former une pâte fluide, puis versé dans un cylindre en fonte contenant des boulets de même substance qui triturent la pâte en présence d'une dissolution de sublimé en quantité telle que le poids du mercure soit dix fois supérieur à celui de l'or à extraire. Après *deux heures* d'agitation, l'opération est faite. Le cylindre tourne à raison de *dix tours* par minute, et c'est le mercure naissant produit par l'action du fer sur le sublimé qui agit sur l'or. On perd 10 p. 100 à peu près du mercure employé.

*W.-T. Rickard* (1), à Londres, a repris cette idée et celle de Molloy en brevetant un procédé d'extraction des métaux précieux en traitant leurs minerais en poudre fine en présence de l'eau par du mercure, un sel de mercure, du fer métallique et de l'hydrogène naissant pour favoriser la formation de l'amalgame. Le minerai est préalablement grillé s'il y a lieu. L'appareil malaxeur est d'un modèle spécial. On opère à 80° C. en injectant un jet de vapeur. On ajoute du sulfate de mercure et un peu de mercure métallique pendant que le malaxeur tourne avec rapidité. L'opération dure une demi-heure. L'auteur de ce brevet dit qu'on peut remplacer le malaxeur de fonte par un malaxeur en bois, mais alors il faut ajouter du fer en grenaille. L'hydrogène naissant serait dû à l'action du fer sur le sulfate de mercure. Il ne dit pas si ce sel est souillé d'acide libre, qui en présence de l'eau et du fer pourrait, en effet, fournir cet hydrogène.

Lorsque l'on veut en général amalgamer avec le mercure métallique et que les minerais sont des sulfures d'or ou des composés arsenicaux, il faut d'abord les soumettre au grillage et même, pour éliminer l'arsenic, il est nécessaire de griller en présence de vapeur d'eau comme l'a proposé Rivot.

On peut avoir intérêt, pour traiter le minerai par un réactif approprié, à le préparer à la pulvérisation par le traitement breveté par *Pearson* (2), de Londres. Il consiste à concasser le minerai en morceaux de 5 à 6 centimètres de diamètre, à le chauffer fortement, puis à le jeter brusquement dans de l'eau froide. Le four qui sert à ce grillage possède une sole inclinée dont la partie la plus basse est la plus chaude.

Lorsque le minerai d'or contient de l'argent et du zinc, il peut y avoir avantage à le traiter par le procédé de Penrose (3). Le minerai est alors divisé en poudre grossière, mélangé de charbon de bois en poudre ou d'anthracite pulvérisé; il faut prendre une partie de ce combustible pour quatre parties de minerai. Le mélange, brassé sans cesse, est chauffé graduellement jusqu'au rouge clair.

L'opération dure deux heures environ. La masse est ensuite traitée par l'un des procédés connus.

On a cherché à perfectionner le traitement des minerais d'or par amalgamation. *Oppermann* (4) a conseillé de faire arriver le mercure en vapeur sur le minerai mouillé sous la meule où il est broyé ; la pénétration du minerai et du mercure se fait mieux ainsi.

(1) Brevet anglais n° 6479, 15 avril 1891.
(2) Brevet anglais n° 23930, 12 décembre 1893.
(3) Brevet français n° 229747, 1er mai 1893-2 août 1893.
(4) Brevet français n° 252965, 4 janvier 1896-17 avril 1896.

Un autre procédé, satisfaisant *a priori*, est celui de *Aspinall et Ekstromer* (1), de Clerkenwell. Il consiste à soumettre la minerai en poudre fine et sèche à l'action de vapeurs mercurielles apportées par un courant d'air chaud dans un malaxeur rotatif. L'amalgame est recueilli, puis séparé des sables épuisés par un tamis à vent.

*Fischer, Klein et Mahlstedt* (2), de Breslau, emploient au lieu du mercure un amalgame de mercure et de plomb en ajoutant de temps en temps un réactif oxydant tel qu'un manganate ou un permanganate alcalin. Il y a lieu de s'étonner de cette addition d'un composé oxydant quand nous avons vu que, dans l'amalgamation électrique, on cherchait à produire de l'hydrogène pour éviter l'oxydation du mercure qui s'oppose à une rapide amalgamation.

*Lagarrigue* (3) a breveté une méthode d'amalgamation basée sur ce fait que l'on peut introduire dans une masse de mercure des sables aurifères à une profondeur quelconque en utilisant leur adhérence à la surface d'un corps solide, animé d'un mouvement continu. On fait alors plonger ce corps solide entraînant le sable à la profondeur voulue, puis on le fait sortir lorsqu'on suppose que la réaction est terminée.

Lorsque l'on se trouve en présence d'amalgames de métaux précieux renfermant du cuivre, on peut, d'après *Bufreind*, de Salt Lake City, et *Kayas* (4), de Butte, traiter la masse par du soufre et de l'eau chaude. Dans ces conditions, le cuivre donne du sulfure de cuivre qui peut être séparé.

E. *Bohon* (5), de Anderlecht, près de Bruxelles, pour extraire les métaux nobles de leurs amalgames mélangés, les attaque par l'acide nitrique. L'or et le platine restent dans le résidu insoluble. L'argent est facilement précipité de la solution.

**Traitement par la fonte plombeuse ou emplombage.** — Le procédé de la fonte plombeuse s'applique à certains résidus contenant de l'or, comme par exemple à des mélanges de métaux précieux traités déjà par la voie humide, dans les cas où l'or a été laissé dans la partie insoluble.

On pratique encore l'emplombage lorsque le minerai d'or est une galène aurifère ou une pyrite cuivreuse. On fait bien, dans ce second cas, de faire d'abord une fonte pour matte afin de rassembler l'or dans la matte qui est soumise à la fonte plombeuse.

On peut encore traiter ainsi les sulfures d'or impurs qui ont échappé à l'amalgamation.

En Amérique, lorsque l'on veut fondre les minerais renfermant de l'or et de l'argent, on emploie le *haut fourneau entouré d'eau*, et le plomb est l'agent de concentration le plus employé. On trouvera dans une étude de *H.-F. Collins* (6) la description des procédés mis en œuvre dans les fonderies d'El Paso, au Texas, et de Las Trojes au Mexique, ainsi que ceux mis en usage aux mines de Torreon à Chihuahua, au Mexique.

(1) Brevet allemand n° 112184, 24 décembre 1898.
(2) Brevet anglais n° 11072, 5 juin 1895.
(3) Brevet français n° 289456, 31 mars 1899-18 septembre 1899.
(4) Brevet américain n° 671988, 28 avril 1900-16 avril 1901.
(5) Brevet allemand n° 100478, 8 mai 1898.
(6) *Proceeding of the Institute of civil Eng.* t. CXII, 2e partie.

*H.-S. Maxim* (1) applique aux minerais d'or très riches, mais renfermant des éléments qui rendent les autres traitements d'une application difficile, un procédé qui consiste à les mettre en contact avec du *plomb fondu* et des balles de *fer* dans un appareil tournant. L'oxydation est empêchée par l'introduction d'un gaz réducteur quelconque et quelquefois d'hydrogène.

*W. Feit* (2), de Langelsheim, a donné une méthode pour transformer un plomb pauvre en plomb riche en métaux précieux, en oxydant ou en sulfurant ce plomb pauvre de manière qu'il reste une certaine quantité de plomb inattaqué. On retrouve dans ce plomb resté métallique la totalité des métaux précieux. Si l'oxydation était pratiquée par un courant d'air agissant sur la masse en fusion, cela reviendrait à faire une coupellation incomplète; mais, ici, l'oxydation est obtenue par l'acide nitrique en quantité telle que les six septièmes du plomb soient oxydés. On peut recommencer sur le plomb enrichi une seconde et au besoin une troisième opération analogue. Après chaque attaque à l'acide, on calcine pour séparer la litharge du culot de plomb.

*Olaf Halvorsen* (3), de Löveid en Norvège, a breveté une méthode d'extraction de l'or d'un sable au moyen d'un liquide de densité intermédiaire. Le sable est introduit au fond d'un bain métallique fusible et assez dense, de manière que les portions aurifères restent au fond et que seuls les sables exempts d'or remontent à la surface.

Le bain consiste en alliage de Wood ou de Rose.

Ce procédé ingénieux est-il économique?

**Fonte cuivreuse.** — On fait la fonte cuivreuse lorsque l'on a des *pyrites cuivreuses* contenant de l'argent et de l'or. On fait une fonte pour matte et l'on traite la matte obtenue par le procédé Ziervogel. La partie insoluble contient l'or et des oxydes de cuivre et de fer avec un peu d'argent. On la traite avec une nouvelle quantité de minerai sulfuré, pour en faire une nouvelle matte que l'on traitera encore par le procédé Ziervogel.

Finalement, le second ou le troisième résidu insoluble riche en or est soumis à un grillage, puis à un traitement par l'acide sulfurique qui n'attaque pas l'or et qui dissout l'oxyde de cuivre.

Lorsque le minerai de cuivre, d'argent et d'or contient de l'arsenic et de l'antimoine, on le grille dans un four à réverbère au-dessous du rouge sombre, dans une atmosphère riche en vapeur d'eau. Il faut lancer 100 kilogrammes de vapeur d'eau par heure. Après huit heures on porphyrise la charge d'environ 250 kilogrammes et on la mêle avec 5 p. 100 de son poids de nitrate de soude et on chauffe quatre heures dans le même four. Il faut que le minerai soit assez riche en soufre pour qu'il se produise une grande quantité d'hydrogène sulfuré qui entraîne les vapeurs arsenicales et antimoniales.

Le résidu contient l'argent et l'or que l'on peut extraire par les procédés habituels et, le plus souvent, par amalgamation.

La Société *The Cape Cooper Company Limited* a donné (4) des indi-

(1) Brevet anglais n° 22812, 28 novembre 1895.
(2) Brevet allemand F. n° 9792, 22 mars 1897-24 juin 1897.
(3) Brevet allemand n° 122355, 5 mai 1900.
(4) Brevet français n° 207295, 29 juillet 1890.

cations pour séparer l'or et l'argent des composés cuivreux. Les produits sont placés dans des caisses en plomb à double fond perforé. On les traite d'abord par un jet d'acide sulfurique puis par de l'eau qui dissout le cuivre à l'état de sulfate qui sera mis à cristalliser. L'or et l'argent restent dans la partie insoluble. Dans le brevet il est dit que l'on traite par un courant d'air et de vapeur d'eau. Cela a pour but vraisemblablement de séparer le fer du cuivre en le peroxydant.

On sait que *Manhés* (1) a réussi à éliminer tout l'arsenic du cuivre en le chauffant à fusion sur la sole d'un four garni de fer chromé et de chaux dans une atmosphère oxydante.

*French et Stewart* (2) ont imaginé un procédé pour extraire l'or, l'argent, le cuivre (et le cobalt) de leurs minerais pulvérisés en les chauffant au rouge avec du *nitre* ou du *bisulfate de soude* avec du chlorure de sodium. Ensuite, on retire la masse du four et on lessive avec une eau acidulée qui dissout tout le cuivre, presque tout l'argent et une partie de l'or. L'or qui reste insoluble est placé sur un faux fond perforé sous lequel on fait arriver le chlore qui attaque l'or. On lessive.

*Hirsching*, à Salt Lake City (Utah), représentant *The mineral Union Limited*, traite les minerais (grillés?) d'or et d'argent contenant du cuivre par une solution ammoniacale qui dissout le cuivre. Il ne dit pas ce qu'il fait du résidu contenant l'or et l'argent.

*Wolford* (3), métallurgiste à Londres, a voulu extraire les métaux précieux en les engageant dans une combinaison avec l'antimoine. Pour cela, il fond les minerais dans un cubilot en prenant un poids égal à celui du minerai en trioxyde d'antimoine avec un poids moitié moindre du résidu provenant de la réduction de l'oxyde d'antimoine et un poids également moitié moindre de charbon de bois en poudre. Le charbon réduit l'oxyde et l'antimoine se combine aux métaux précieux. L'alliage produit est coulé et chauffé sur la sole d'un four recouverte d'un mélange de borax et de sulfate de soude. L'antimoine s'oxyde et se volatilise ; on le recueille dans un compartiment de condensation. Le métal précieux reste sur la sole.

Les minerais antimoniés ont fait l'objet d'une étude analogue de A. Longridge et de G.-Th. Holloway (4), de Londres. Le procédé consiste à chauffer le minerai brut avec de l'antimoine métallique dans un four tournant. On peut ajouter du fer afin de réduire la proportion d'antimoine lorsque le minerai est à la fois oxydé et sulfuré.

*J.-J. Christmas* (5) (Adélaïde, Australie) plonge dans le bain d'antimoine fondu une certaine quantité de plomb et agite l'alliage fondu qu'il laisse ensuite refroidir. Il se forme un culot de plomb qui contient tout l'or.

La *Société du traitement de l'or combiné* (6) a breveté un procédé (procédé Body), qui élimine sous la forme de sulfures solubles dans les sulfures alca-

(1) Brevet français n° 210878, 19 janvier 1891, et n° 211348, 14 février 1891.
(2) Brevet français n° 216684, 12 octobre 1891-20 janvier 1892. — Brevet anglais expirant le 24 février 1905.
(3) Brevet français n° 258594, 3 août 1896-20 novembre 1896.
(4) Brevet allemand L. n° 10594, 29 juillet 1896-12 avril 1897.
(5) Brevet anglais n° 10399, 27 mai 1895.
(6) Brevet français n° 268274, 29 juin-30 octobre 1897 et privilège russe du 5 juillet 1897.

lins les éléments étrangers à l'or des minerais aurifères (arsenic, antimoine, tellure). Pour cela, on chauffe au rouge assez pour volatiliser les sulfures volatils sans amener la fusion de la masse. L'opération se fait dans un four à moufle. Si la quantité du soufre du minerai est insuffisante pour sulfurer les éléments que l'on veut enlever, on ajoute du soufre libre ; puis, on dissout dans une solution de sulfure alcalin. Le minerai est ainsi enrichi. L'or et l'argent restent dans la partie insoluble.

*J. Diether* (1) fait observer avec raison que du sulfure d'or est entraîné dans la solution à l'état colloïdal ainsi que du sulfure de fer. Il conseille de dissoudre du soufre jusqu'à saturation dans le liquide. Ainsi se forme un précipité noir qui tombe au fond en entraînant l'or et le fer. La liqueur est alors jaune clair limpide ; on peut en extraire les métalloïdes qu'elle renferme.

Dans une addition au précédent brevet, Diether et Merz mettent à profit la propriété des sulfures d'or et de fer dissous de donner spontanément une gelée au bout de vingt-quatre à trente-six heures. On peut alors les séparer au filtre-presse qui ne laisse pas passer une trace d'or ni de fer dans le liquide de filtration. L'addition d'une petite quantité de soufre hâte cette coagulation.

C'est dans le même ordre d'idées qu'a été proposé le brevet de la *Gold Link Consolidated Gold Mines* et de *H.-J. Phillips* (2) qui a pour but d'épuiser les minerais d'or arsenicaux, antimonieux et tellureux par un polysulfure alcalin ou alcalino-terreux en solution étendue. L'or du résidu insoluble est traité par amalgamage ou cyanuration.

De tout autre nature est la méthode de *E. Petersson* (3), de Bruxelles. Ici, les minerais contenant les mêmes éléments étrangers que dans les cas précédents sont calcinés avec des matières charbonneuses dans des cornues. L'arsenic est volatilisé le premier, puis c'est l'antimoine sous la forme d'acide antimonieux entraînant du tellure. On lave le résidu aux acides pour enlever les traces des éléments étrangers qui n'auraient pas été retirés par la distillation. Si le minerai est sulfuré, on le grille. Le résidu fixe aurifère est traité par un procédé quelconque.

Pour préparer le minerai à cette distillation en milieu réducteur, on le moule en briquettes avec du goudron ou de la mélasse et de la sciure de *bois*.

Si l'on préfère avoir l'arsenic sous la forme d'oxyde, on fait entrer de l'air dans les récipients de condensation.

## Extraction de l'or par voie humide.

Je parlerai des divers procédés d'extraction par voie humide en suivant l'ordre chronologique au moins dans les grandes lignes.

Ainsi, j'examinerai d'abord la *méthode de chloruration*, puis celle de *cyanuration*, et les *traitements électrolytiques*. Nous parlerons à part de quelques manipulations qui sont plutôt des opérations d'affinage, lorsque nous considérerons non plus l'extraction de l'or de ses minerais, mais des alliages complexes desquels on peut se proposer de le retirer.

(1) J. Diether, à Niederlahnstein, et M. Merz, à Call, Brevet allemand n° 113145, 2 novembre 1898, et n° 113711, 10 décembre 1898.

(2) Brevet anglais n° 19171, 23 septembre 1899.

(3) Brevets anglais n° 21138 de 1898 et n° 19466 du 27 septembre 1899.

**Extraction de l'or par chloruration.** — Il y a quelques années on a appliqué en Silésie, à des arsénio-sulfures de fer préalablement grillés et renfermant 25 grammes d'or à la tonne, un traitement qui consistait à mettre le minerai en morceaux, mouillé à sa partie supérieure, sur le double fond perforé d'une cuve en asphalte, à faire arriver sous ce fond un courant de chlore et à lessiver à l'eau la masse ainsi chlorée.

La solution était précipitée ensuite par un réactif réducteur. 400 litres d'eau étaient nécessaires à la lixiviation de 1000 kilogrammes de minerai. Les pyrites riches, les mattes cuivreuses grillées, les quartz aurifères pouvaient être ainsi soumis à cette méthode due à *Plattner*.

*Howell Mears*, de Philadelphie, a appliqué en Californie une disposition différente de la précédente en ce que le minerai mouillé est mis dans un tonneau tournant construit en fer et doublé de plomb, et que le chlore y pénètre sous pression. Les fuites de chlore, qui étaient l'un des inconvénients de l'appareil, ont été empêchées par diverses dispositions que nous examinerons à propos d'autres procédés.

Celui de *Thies* est tel que l'on charge dans un tonneau analogue au précédent de l'eau et du chlorure de chaux, puis le minerai et enfin l'acide sulfurique. Tous ces composés sont jetés par un trou de grande section (trou d'homme) afin que la charge se tasse en peu de temps et que l'on puisse fermer avant que le dégagement du chlore soit notable. Une petite valve permet des prélèvements rapides de la masse en réaction.

*Munktell* a remarqué que la solution très diluée d'hypochlorite de chaux, réagissant sur une solution également très diluée d'un acide en présence du minerai préalablement grillé, donnait une attaque plus complète. *Pollok* préfère le tonneau tournant, mais prépare le chlore par le mélange d'hypochlorite et de bisulfate de soude. L'eau est envoyée sous pression dans le tonneau. Le bisulfate présente l'avantage d'un transport facile.

Avant d'énumérer les nombreux procédés par voie humide qui ont été proposés depuis quelques années, je vais décrire celui qui était employé aux États-Unis vers 1890 pour les minerais sulfurés.

Supposons que le minerai ait été cassé et pulvérisé et qu'il ait subi le grillage en présence du chlorure de sodium.

Il importe d'enlever l'excès de chlorure de sodium sans entraîner le chlorure d'argent. *O. Hoffmann* y parvient en mouillant la masse d'une quantité d'eau telle qu'en la laissant en contact avec le minerai grillé la solution du chlorure de sodium soit très diluée. Il en résulte que le chlorure d'argent ne peut se dissoudre dans ces conditions et que, s'il s'est dissous lorsque les premières quantités d'eau trouvaient assez de chlorure de sodium pour faire une solution concentrée, il s'est ensuite reprécipité.

La masse grillée insoluble dans l'eau est ensuite lessivée avec de l'hyposulfite de chaux qui dissout l'argent qui est à l'état de chlorure et un peu de l'or qui est peut-être sous la forme de sous-chlorure (1). Il est à remarquer que l'hyposulfite de soude ne dissoudrait pas le sous-chlorure d'or.

La solution ainsi obtenue contient du plomb, tout l'argent et une petite

(1) On s'aperçoit de la présence du chlorure d'argent dans les dernières liqueurs d'épuisement par l'hyposulfite au goût sucré que le chlorure d'argent lui communique.

quantité d'or. Le sulfure de calcium en solution précipite ces trois métaux. On grille le précipité, puis on le fond. Une coupellation séparera les métaux précieux. Le sulfure de sodium substitué au sel correspondant de calcium donnerait une précipitation moins nette et des filtrations plus difficiles.

Le minerai grillé, ainsi débarrassé de l'argent, est lavé puis soumis à un courant de chlore dirigé de bas en haut dans la masse accumulée dans des bacs. Le fond de ces bacs est garni de quartz et de sable recouvert de règles de bois sur lesquelles pose le minerai.

On dissout alors au moyen de l'eau, et le liquide doit passer au travers du sable quartzeux qui sert de filtre.

L'or est précipité de la solution de chlorure d'or par une solution de sulfate de protoxyde de fer.

Les tuyaux de plomb qui amènent le chlore sont reliés entre eux par du caoutchouc humecté intérieurement d'huile, parce que cette huile donne un enduit qui devient inattaquable par le chlore.

Le sulfure de calcium (polysulfure) est préparé par ébullition d'un lait de chaux avec du soufre. La liqueur claire doit marquer 6° B.

Pour faire l'hyposulfite, on traite une solution de polysulfure marquant seulement 3 à 4° B. par un courant de gaz sulfureux (Knab).

*W.-R. Jackson* (1), de Pueblo-Colo, a breveté une méthode analogue à la précédente en ce qu'il chlore le minerai, mais il fait cette chloruration avant le traitement à l'hyposulfite qui dissout les sels des métaux précieux; puis il électrolyse la solution ainsi obtenue en prenant des anodes en zinc afin de séparer les métaux précieux qui se précipitent en poudre fine.

*F.-W. Dupré* (2) de Stassfurt, a imaginé d'extraire l'or des minerais grillés ne contenant pas de sulfure au moyen d'une solution de chlorure ou de bromure métallique additionnée d'acide chromique.

Ces sels halogénés sont les *chlorures* de sodium ou de magnésium, le bromure de potassium, etc. En présence d'acide *chromique*, ils dissolvent l'or de ses minerais mais n'ont pas d'action sur les oxydes métalliques. Il est indispensable que l'on ait débarrassé le minerai de tout sulfure métallique.

*B.-C. Hinmann* (3), de New-York, attaque les minerais par le chlorure de brome et concentre la liqueur.

Le Dr Gage, de la Nouvelle-Zélande, a aussi proposé le chlorure de brome comme dissolvant de l'or. On recueille les vapeurs des halogènes qui se dégagent et on précipite l'or par les procédés habituels.

*Molloy* (4), à Londres, conseille de préparer d'abord un *amalgame alcalin* en électrolysant la solution d'un sel alcalin dans un appareil dont la cathode est formée de mercure ; puis, il traite la solution des métaux précieux qui s'y trouvent à l'état de chlorures ou de bromures par cet amalgame qui décompose l'eau, donne naissance à de l'hydrogène qui précipite le métal précieux. Celui-ci, en présence, du mercure, donne un amalgame qu'on retire à la fin de l'opération.

(1) Brevet américain n° 490659, 31 janvier 1893.
(2) Brevet allemand D. n° 6917, 16 mai 1895-21 octobre 1895
(3) Brevet américain n° 569334, 13 octobre 1896.
(4) Brevet anglais n° 3024, 16 février 1892.

Un procédé analogue est celui qui fut breveté par *E.-D. Lkendall* (1), de Sewaren (New-Jersey). Dans ce procédé, la solution de chlorure d'or est envoyée dans un vase contenant de l'amalgame de zinc en poudre. L'or (ou l'or et l'argent) se dissout dans l'amalgame qui est ensuite repris par de l'acide sulfurique étendu de dix à douze fois son poids d'eau. Le zinc restant dans l'amalgame est dissous et laisse l'amalgame du métal précieux qu'on traite comme d'ordinaire.

On peut précipiter les métaux précieux de leur solution par de la poudre de zinc formant une couche que la solution doit traverser. On rechange la substance filtrante lorsqu'elle est épuisée en commençant par une extrémité du circuit et en continuant de proche en proche de manière que l'opération ne soit jamais interrompue. C'est le brevet *H.-L. Sulmann* (2), de Londres, qui a été modifié depuis par *John-J. Hood* (3), de Londres, qui a remplacé le zinc par un alliage de 100 parties de zinc avec 5 parties d'antimoine et 20 parties de mercure. Le zinc et l'antimoine sont unis d'abord par fusion, puis on ajoute le mercure.

*J.-J. Hood* (4) avait d'abord essayé le phosphore et l'arsenic, qu'il semble avoir abandonnés depuis.

*G. Thurnhauer* (5), à Aurora, trouve avantageux de reprendre un alliage de zinc et de métal précieux, dont on verra la provenance, par une solution d'un sel de plomb, tel que l'acétate, de façon à dissoudre le zinc et à transformer l'alliage zinc-métal précieux en alliage plomb-métal précieux. Ce procédé a surtout été appliqué aux alliages de zinc et d'or produits par l'action du zinc sur les solutions cyanurées.

*Daumas* (6) a proposé de traiter les minerais aurifères par le protochlorure de soufre saturé de chlore (de manière a obtenir un monosulfure d'or, dit-il?), ce sel étant ensuite décomposé. Pour cela, il chauffe en vase clos à 130° C.; puis la solution filtrée est décomposée par la chaleur, la température étant plus élevée que 130° C., dans une sorte d'autoclave. L'auteur fait observer que la réduction peut aussi bien être faite par un précipitant habituel des sels d'or.

C'est un procédé analogue qui a été breveté par *H.-J. Phillips* (7) et Golden Link Consolidated Gold-Mines London, à Westminster. Il est applicable aux minerais qui renferment des sulfures, des arséniures et des tellurures. Le minerai est d'abord finement pulvérisé et soumis en vase clos, à chaud, à l'action du trichlorure (?) de soufre. L'or et tous ces métalloïdes qui l'accompagnent sont transformés en chlorures. On reprend par l'eau et on précipite le métal précieux par les réactifs connus.

Ce brevet nous conduit à rappeler le traitement que l'on a fait subir, en Transylvanie, aux tellurures aurifères de Nagyag et d'Offenbanya. On commence par les chauffer avec de l'acide sulfurique concentré dans une chaudière en fonte chauffée à la vapeur. La liqueur est envoyée dans des cuves doublées

(1) Brevet anglais n° 8536, 30 avril 1895.
(2) Brevet anglais n°s 2729 et 2730, 7 février 1895.
(3) Brevet américain n° 703915, 30 janvier-1er août 1899.
(4) Brevet anglais n° 16399, 27 juillet 1898.
(5) Brevet américain n° 642767, 7 juin 1899-6 février 1900.
(6) Brevet français n° 249204, 26 juillet-29 novembre 1895.
(7) Brevet anglais n° 11542, 2 juin 1899.

de plomb; on y verse de l'acide chlorhydrique et on précipite le tellure par des lames de zinc.

Le résidu de l'attaque est fondu avec des minerais non tellureux et des matières plombeuses et est traité par la fonte plombeuse; seulement, il faut savoir que le poids du plomb doit être deux cent cinquante fois plus considérable que celui du métal précieux (argent et or). On termine par une coupellation suivie d'affinage.

*Rigaud* (1) a déjà proposé d'extraire l'or et le platine par le chlorure de soufre obtenu par l'action du chlore sur le soufre en fusion. Il donne dans un brevet antérieur (2) la description des opérations à effectuer. Il conseille d'introduire dans une cuve en fonte émaillée ou non, ou doublée de plomb, le mélange de minerai et d'eau auquel on ajoute le chlorure de soufre. Le minerai doit être finement pulvérisé et tamisé (tamis n° 30) et la quantité d'eau doit être de 10 à 13 p. 100 du poids du minerai. On chauffe légèrement avant de verser le chlorure de soufre.

Si le minerai ne contient que du quartz aurifère, on n'a qu'à filtrer pour avoir la solution de l'or et on n'a pas à se préoccuper du résidu.

Si le minerai renferme de l'argent, du mercure, du plomb, du fer, du cadmium, du bismuth, la partie insoluble les contient à l'état de chlorures, de sulfures et même de sulfates (par l'action oxydante du chlore sur le soufre en présence de l'eau). En présence du zinc, de l'antimoine et de l'étain, la réaction ne peut être employée. Les eaux de lavage abandonnent spontanément une partie de leur or. Le réactif choisi pour le précipiter est ici le sulfate ferreux.

Un brevet allemand déjà ancien, pris par la Compagnie *International chemical Reduction* (3) à Colorado (États-Unis), a pour but d'indiquer une méthode de précipitation des métaux précieux en filtrant leurs solutions sur du charbon de bois imprégné de sulfate d'alumine ou de sulfate ferreux.

Le charbon de bois est divisé en grains de la grosseur du millet, séparé du poussier par un tamis et saturé d'une solution de sulfate d'alumine ou de fer, ou encore de zinc ou de cuivre. Ce charbon est placé en trois couches de 10 centimètres chacune, dans une caisse filtrante, de manière que les grains les plus fins soient à la partie supérieure. On préfère le sel d'alumine si c'est de l'or que l'on veut précipiter, et le sel de fer si c'est de l'argent. Si on a les deux à la fois, le mieux est de faire deux filtres, l'un au sel d'alumine, l'autre au sel de fer que la solution traversera successivement. A la rigueur, un seul filtre contenant le mélange des deux sels pourrait être employé.

Afin d'éviter l'excès d'acide du sulfate choisi, on le traite d'abord par du silicate de soude jusqu'à ce que l'on obtienne un précipité persistant, et on filtre.

Le charbon imprégné de cette dissolution est séché, puis calciné au rouge. On peut alors l'employer pour fixer le métal précieux qui s'y dépose, sans qu'il y ait altération des liquides de sa dissolution.

Ceci est avantageux dans la méthode de cyanuration, car il n'y a aucune perte de cyanure.

Il est bon de faire circuler la liqueur dans plusieurs filtres en s'arrangeant de

(1) Brevet français n° 263788, 6 février-11 mai 1897.
(2) Brevet français n° 249600, 15 août-9 décembre 1895.
(3) Brevet allemand I. 3789, 30 octobre 1895-3 février 1896.

manière que le liquide passe à la fin sur le filtre le plus récemment monté.

Lorsqu'un filtre est saturé, on le calcine et on trouve le métal précieux dans le résidu.

A la même époque, un brevet français était pris pour le même objet par *Delalande* (1), de Paris.

Il serait possible de précipiter les métaux précieux, d'après ce procédé, de leurs solutions par le contact suffisamment prolongé avec du charbon animal ou avec du phosphore.

Delalande indique qu'il est avantageux de faire passer les solutions d'or, d'argent, de platine, d'iridium ou de rhodium sur du charbon seul, ou bien de les traiter par le gaz sulfureux, afin de les réduire sans user au début du phosphore ; puis, on les envoie dans des colonnes creuses chargées de charbon animal. Ces colonnes sont disposées en cercle, et les dernières d'entre elles que la solution traverse renferment du phosphore qui se couvre d'un enduit rouge brun si le liquide qui le touche contient encore de l'or. Il sert donc de témoin et de précipitant. On dissout le phosphate de chaux du charbon par l'acide chlorhydrique et on fond le résidu avec un plomb. Une coupellation suit.

*Body* (2) a donné un procédé de désagrégation des pyrites contenant les métaux précieux et des corps tels que le fer, l'arsenic, l'antimoine et même le tellure. L'opération consiste à mélanger à ces pyrites en poudre un sel basique de potassium, de sodium ou de calcium, de charbon et de soufre.

Les sels basiques sont ajoutés dans la proportion de 10 p. 100 du poids du minerai, et les matières réductrices forment 5 p. 100 de la masse de ces pyrites.

On commence par chauffer le tout dans un four à moufle, puis on place le résultat de cette opération dans des tonneaux tournants avec de l'eau. Après que l'agitation a paru suffisante, on laisse reposer.

Il se sépare deux couches : l'inférieure, d'aspect sédimentaire, sera traitée ensuite pour en extraire le fer; la couche supérieure est une boue qui est séparée de la précédente par décantation et traitée par le gaz sulfureux qui provoque la formation de deux nouvelles couches.

La partie inférieure est une masse noire qui renferme l'argent et l'or. On la filtre, on la dessèche et on la soumet à la fonte plombeuse.

La partie supérieure est un liquide dont on pourra retirer l'arsenic.

*Crawford* (3), à Colorado-Springs (Connecticut), s'est servi du charbon de bois métallisé pour précipiter les solutions de sels d'or. Son procédé ne diffère presque pas de celui de la Compagnie *International chemical Reduction*, dont il presque contemporain.

Une méthode déjà un peu ancienne, qui mérite d'arrêter notre attention, est celle de *E.-Br. Mierisch* (4), de Managua (au Nicaragua), qui a pour but d'extraire l'or et l'argent des minerais présentant l'inconvénient d'être pauvres ou arsenicaux.

La chloruration est faite par l'action d'hypochlorites et de chlorates à l'état

(1) Brevet français n° 251823, 19 novembre 1895-11 mars 1896.
(2) Brevet français n° 249995, 31 août-23 décembre 1895.
(3) Brevet anglais n° 13537, 13 juillet 1895.
(4) Brevet allemand M. 9363, 1er décembre 1892-21 mars 1893.

naissant. Ce procédé est donc une modification de la méthode générale de chloruration. On additionne le minerai grillé, s'il est arsenical ou sulfuré, de soude caustique et de chaux en quantités telles que les acides sulfurique et arsénique soient insolubilisés à l'état de sels de chaux. Ces acides proviennent de l'oxydation du soufre et de l'arsenic du minerai.

On sature la masse par le chlore. On la reprend par une solution concentrée de chlorure de sodium. On traite la partie claire, décantée et mise à part, par de la soude caustique jusqu'à réaction fortement alcaline, afin de précipiter le fer, le cuivre, le mercure à l'état d'hydrates.

Dans la liqueur, on met des lames de zinc qui précipitent l'or, l'argent, le platine, le plomb et le zinc. On régénère par électrolyse le zinc, le chlore et la soude qui rentrent dans la fabrication.

*J. Nicholas* (1), de Waterloo, réduit en poudre les minerais ou les déchets d'industrie renfermant des métaux précieux, puis les traite par une solution d'acide oxalique dans un récipient muni d'un faux fond garni d'une toile qui sert de filtre. On soutire le liquide et on traite le produit (sans lavage intermédiaire) par une solution de chlorure de chaux, de manière que l'on perçoive l'odeur de chlore. Le contact est prolongé environ une heure.

On peut alors laisser écouler le liquide qui contient l'or à l'état de chlorure. On précipite l'or par le chlorure stanneux. L'argent est resté dans la partie insoluble ; on peut le retirer par un dissolvant convenable.

*A.-G. Stephens* (2), à Colorado (États-Unis), a donné la formule d'une préparation pour chlorurer et solubiliser l'or des minerais réfractaires qui est la suivante :

| | |
|---|---|
| Eau..... | 500 gallons (environ 2250 litres). |
| Chlorure de calcium..... | 500 livres (225 kilogrammes). |
| Bromure de potassium..... | 500 onces ( 14 — ). |
| Acide nitrique..... | 15 gallons + 5/8. |
| — chlorhydrique..... | 31 — |

La dissolution une fois faite, on la traite par l'un des procédés connus.

Postérieurement à ce procédé, *E.-H. Sturge* (3), de Londres, a conseillé comme agent chlorurant le chlorure de chaux, mais en mettant son chlore en liberté par divers agents, tels que l'alun, le sulfate d'alumine, le sulfate ferreux, le peroxyde de fer ou un persulfate.

Le chlorure de chaux et celui de ces composés que l'on choisit sont mis en contact avec les boues aurifères. Le traitement de la solution est fait par le procédé ordinaire.

*Lundstrom* (4) ajoute au chlorure de chaux du chlorure de plomb ou du chlorure de manganèse. *Palinquist* (5), de Stockholm, mélange aussi ces deux chlorures aux schlamms à chlorurer. Il se forme d'abord des perchlorures qui agissent ensuite comme chlorurants.

*J. Cooke* (6), de New-York, traite le minerai convenablement préparé par

(1) Brevet anglais n° 3680, 20 février 1894.
(2) Brevet américain n° 602526, 19 avril 1898.
(3) Brevet anglais n° 10756, 23 mai 1899.
(4) Brevet français n° 271993, 8 novembre 1897-18 février 1898.
(5) Brevet allemand n° 107246 du 5 avril 1898.
(6) Brevet allemand C. 5655, 24 juin 1896-22 février 1897.

un chlorure alcalin en solution légèrement acide et une solution de nitrate de cuivre. Le tout est malaxé en une bouillie épaisse, puis additionné d'un acide destiné à mettre le chlore en liberté.

On peut, surtout lorsqu'il s'agit d'extraire l'argent de ses minerais, calciner d'abord avec du chlorure de sodium et reprendre par une solution chaude de sel marin, mêlée de nitrate de cuivre et d'acide sulfurique.

Je ne ferai que mentionner le brevet (1) invraisemblable qui consisterait à traiter le *gisement* de métal précieux par un réactif formant avec le métal une combinaison soluble et à amener au jour la solution métallique obtenue. *Frash* (2) insiste sur cette méthode, décrit la nature du réactif, chlore ou brome pour l'or, hyposulfites alcalins pour l'argent, cyanure de potassium pour l'or et l'argent, chlore pour le platine. Il donne aussi des détails sur la manière d'introduire le réactif dans le terrain riche en métaux précieux !

*H.-L. Sulman* (3), de Londres, a remarqué que les liquides d'extraction ne peuvent pas se bien renouveler dans les boues aurifères très finement divisées. Il propose alors de les coaguler par 5 à 10 kilogr. de savon dissous par tonne de minerai et d'agiter le mélange en ajoutant 1 kilogr. à $1^{kg},05$ de chaux vive, préalablement éteinte et transformée en lait de chaux. Il se forme des grumeaux favorables à l'extraction (l'auteur faisait cette extraction par les cyanures) et les parcelles légères d'or ne viennent plus surnager.

Il est important d'employer des eaux qui ne soient pas dures.

*F.-W. Dupré* (4), de Stassfurt, extrait l'or et l'argent des résidus aurifères ou des minerais par une liqueur d'hyposulfite de sodium traitée par de l'acétate ferrique ou par un acétate alcalin ou alcalino-terreux et par un sel de fer qui doit être un sulfate ou un chlorure ou un bromure. Cette solution est rouge: elle dissout facilement l'or qui, d'après l'auteur, deviendrait un aurothiosulfate. On déplace l'or de ce liquide par le zinc ou par le mélange d'acide sulfurique et de nitrate de soude, ou par les procédés électro-chimiques.

*Turner* (5), chimiste à Adélaïde (Australie), s'est surtout proposé d'extraire l'or des sulfures de plomb et de zinc aurifères. Son procédé, qui est critiquable ou obscur, paraît consister en un traitement par l'acide chlorhydrique qui élimine le soufre à l'état d'hydrogène sulfuré, puis en réactions ayant pour but de transformer les métaux précieux en chlorure et de les précipiter par l'acide sulfureux.

Une manière d'opérer qui semble plus être une méthode à suivre dans un laboratoire que dans une usine, est celle de *Dodé* (6), qui consiste à dissoudre la silice du minerai par l'acide fluorhydrique, puis à attaquer le résidu par l'acide nitrique. On précipite l'argent dissous par le chlorure de sodium en solution étendue, le fer par l'ammoniaque, et on laisse le cuivre en dissolution.

Le résidu qui a résisté à l'action de l'acide nitrique est additionné d'eau régale (un tiers d'acide azotique pour deux tiers d'acide chlorhydrique), ce qui

(1) Brevet allemand F. 9254, 4 août 1896-1er mars 1897.
(2) Brevet français n° 258659, 4 août 1896-23 novembre 1896.
(3) Priviléges russes n° 32, 19 juin 1896 et 1897 et 30 juin 1896.
(4) Brevet allemand D. n° 8125, 16 mars 1897-5 août 1897.
(5) Brevet français n° 258681, 5 août 1896-25 novembre 1896.
(6) Brevet français n° 260751, 26 octobre 1896, 2 février 1897.

donne une solution de chlorures d'or et de platine. On reprend par l'éther qui ne dissout que le chlorure d'or.

*Étard* (1), de Paris, a donné comme dissolvant de l'or une solution renfermant 340 grammes de permanganate de potassium dans 20 kilogr. d'acide chlorhydrique étendu par tonne de minerai. Ces proportions sont un minimum.

On lixivie ainsi les sables aurifères, et le chlore naissant produit par cette mixture attaque très bien l'or. La solution est précipitée par des débris de bois ou de plantes vertes, des sciures, des copeaux.

*J.-C. Richardson* (2), de Londres, préfère employer comme liqueur dissolvante une solution de perchlorure de fer contenant du manganate ou du permanganate de potassium. Il est bon d'agiter et d'oxyder par un courant d'air.

Dans un brevet américain qui complète celui pris à Paris, Étard (3) indique comme proportions 1 000 parties d'acide chlorhydrique à 3 p. 100 et 0$^{p}$,400 de permanganate pour la préparation de sa solution dissolvante. Il fait remarquer qu'il ne se dégage pas de chlore à froid et que cependant c'est bien à froid que se fait l'attaque des métaux précieux et du cuivre.

*Black* (4) remplace l'acide chlorhydrique par un mélange d'acide sulfurique et de chlorure de sodium, parce qu'en Nouvelle-Zélande, où le procédé de Étard a été appliqué, l'acide chlorhydrique est assez cher. On grille d'abord les minerais avant de les traiter par la liqueur de permanganate. Black a pris un brevet en son nom et au nom de *R.-C. Skeet* (5) pour la fabrication d'un liquide qui n'est autre qu'un mélange d'eau, d'acide sulfurique concentré, de sel marin et d'un manganate alcalin. Les lieux d'exploitation sont *Dunedin* pour Black et *Samaru* pour Skeet, en Nouvelle-Zélande.

On a prétendu (6) que le procédé Black-Étard ne donnait pas de bons résultats si le minerai renfermait des pyrites et de l'oxyde magnétique de fer. Il est certain qu'il exige un grillage complet des sulfures et qu'il est assez coûteux. Il est difficile de savoir si ces inconvénients sont suffisamment compensés par une dissolution plus complète que lorsque l'on emploie l'un des procédés ordinaires de chloruration ou de cyanuration.

On peut faire des mélanges donnant du chlore naissant et par conséquent très actif avec le bioxyde de baryum et l'acide chlorhydrique. Si l'on veut dissoudre aussi l'argent, on n'a qu'à mettre assez de chlorure de sodium dans la solution, puis on précipite l'argent par le cuivre, le cuivre par le fer et l'or par le sulfate ferreux, après avoir éliminé la baryte à l'état de sulfate. C'est le procédé de *J.-A. Bruce Fraser* (7), de Londres.

*W. Majert* (8), à Falkenberg, fait agir sur le minerai finement broyé un hypobromite alcalin. On précipite le métal précieux par un autre métal et on régénère la solution par addition de chlore.

(1) Brevet français n° 260425, 14 octobre 1896-25 janvier 1897.
(2) Brevet anglais n° 29572, 14 décembre 1897.
(3) Brevet américain n° 601640, 5 avril 1898.
(4) *Eng. and min. Journ.*, 1898, p. 345.
(5) Brevet américain n° 620215, 28 février 1899.
(6) *Eng. and min. Journ.*, 1899, p. 572.
(7) Brevet anglais n° 9524, 5 mai 1896.
(8) Brevet américain n° 587079, 27 juillet 1897.

*J.-C. Montgomerie* (1) et *H. Parke*, à Londres, ont indiqué un procédé qui n'est qu'une combinaison de réactions déjà connues : grillage suffisant pour oxyder tous les sulfures, calcination avec des substances susceptibles de produire de l'acide sulfurique et de l'oxygène, lixiviation, épuisement du résidu par l'acide sulfurique, ensuite par un hyposulfite, puis par une solution capable de dissoudre l'or.

Parmi les procédés de grillage, on trouve l'indication d'une méthode qui consiste en un premier grillage à l'air, ce qui élimine surtout le soufre et en partie l'antimoine et l'arsenic, puis dans une calcination en présence d'un gaz réducteur qui est du gaz à l'eau formé d'hydrogène et d'oxyde de carbone à volumes égaux. C'est la méthode de *T.-C. Kerry* (2); c'est aussi celle de *J. Campbell* (3) à Randwick, près Sydney (Nouvelle-Galles du Sud).

Un certain nombre de recherches ont été faites en vue de précipiter l'or de ses solutions chlorurées par des réactifs spéciaux dont l'un est un hydrocarbure. Ainsi, *Sutton* (4), à Brisbane (Queensland), commence par doser approximativement la quantité d'or de la solution, cette quantité étant par exemple de 1 gramme pour 7 litres de liquide. Il ajoute alors 15 grammes d'une solution saturée de borax par gramme d'or à précipiter et une quantité à peu près égale de lessive de soude à 50 p. 100; puis un poids d'hydrocarbure (pétrole rectifié, kérosène) égal à trente fois le poids du métal précieux. Pendant que l'on agite le tout, on verse 15 grammes d'une solution saturée de sulfate ferreux par gramme d'or. On agite encore quelques minutes (trois à quatre minutes) et on abandonne un quart d'heure. Le précipité formé d'hydrate ferreux et d'or vient, dans ces conditions, surnager. Cette boue légère est traitée ensuite par l'acide sulfurique qui dissout l'hydrate ferreux.

Six années après, cette idée a été reprise par *F. Stubbs* (5) et *F. Martino*, de Sheffield, qui traitent les solutions par un carbure à l'état naissant produit par l'action de l'eau sur un carbure métallique ajouté dans la solution même qui renferme l'or. Dans un autre brevet pris à Paris, *Martin*, manufacturier, et *Stubbs* (6), ingénieur, précisent: c'est le carbure de calcium, comme on pouvait le penser, qui a été choisi, et c'est par conséquent l'acétylène qui est l'agent réducteur. Ils disent que l'on peut ou bien faire passer le courant d'acétylène, préparé dans un appareil voisin, dans la solution du sel d'or ou bien mettre le carbure métallique dans la solution. Lorsque le minerai renferme de l'arsenic, du soufre, du sélénium ou du tellure, il est préférable de le pulvériser finement, de le mélanger avec le carbure de calcium également en poudre fine, de mouiller le mélange à froid, puis de chauffer. On redissout le résidu dans un dissolvant capable de donner une solution avec les métaux précieux, qu'on reprécipite par un courant d'acétylène.

*Fr.-W. Martino* (7) à Sharrow (Sheffield) et *Fr. Stubbs* à Edegate (Sheffield) ont indiqué dans leur brevet allemand qu'il y avait intérêt, avant de faire pas-

(1) Brevet américain n° 650019, 26 mars 1898-22 mai 1900.
(2) Privilège russe, Brevet 1895 du 12 juin 1897 (*Chem. Zeit.*).
(3) Brevet anglais n° 26297, 20 novembre 1896.
(4) Brevet allemand S. n° 7049, 4 janvier 1893-14 juillet 1893.
(5) Brevet américain n° 642767, 7 juin 1899-6 février 1900.
(6) Brevet français n° 291669, 11 août-29 novembre 1899.
(7) Brevet allemand n° 121800, 14 mars 1899.

ser le courant d'acétylène dans la solution de chlorure ou de bromure d'or, de chasser l'excès d'halogène par un courant d'air ; il en résulterait une économie dans la quantité d'hydrocarbure à envoyer dans la solution. D'autre part, *Harald de Kaasloff*, de New-York, a breveté, en 1899, un procédé dans lequel on n'emploie que l'air sous la forme d'air liquéfié pour précipiter les métaux précieux du liquide dans lequel ils ont été solubilisés.

*Ch. Wetherwax* (1), à Best, traite les minerais d'or par la vapeur d'eau sous pression en présence d'une solution de silicate de potasse ou de soude avec un excès de potasse ou de soude caustique. Il est possible que ce procédé soit avantageux pour les minerais arsenicaux, d'après ce que nous savons sur l'action combinée de la chaleur et de la vapeur d'eau sur les sables aurifères réfractaires.

Je ne parlerai pas du procédé récent de *F.-R. Carpentier* (2) à Denver (Colorado), qui a pour but d'extraire l'or de minerais alumineux par une méthode par voie sèche dans laquelle on se propose de scorifier les terres sous la forme de silicates par un traitement très spécial. Je ne citerai également qu'en passant le brevet que *H.-C. Bull* et *B. Watling* (3), de Londres, ont pris pour retirer l'or de l'eau de mer en l'additionnant de chaux afin de décomposer l'iodure d'or qu'elle renferme, puis en laissant déposer, en décantant le liquide, et en traitant finalement la boue obtenue comme minerai d'or.

**Extraction de l'or par cyanuration.** — Si l'on cherche à se rendre compte de l'état dans lequel se trouvait la métallurgie de l'or avant que le procédé de la cyanuration ait été employé dans l'industrie, on voit qu'on était en possession : 1° des *procédés mécaniques* comprenant le triage à la main et les procédés d'enrichissement par courant d'air ou par courant d'eau ; 2° des *procédés chimiques* qui sont : l'amalgamation, qui ne donne pas de bons résultats dès que l'or n'est pas à l'état métallique ; la fonte plombeuse, qui n'est pas pratique dans tous les pays ; la chloruration, qui comprend en général trois opérations : un grillage, une chloruration proprement dite et une précipitation.

C'est alors que *Mac-Arthur* et *Forrest* (4), en cherchant un bon dissolvant de l'or, imaginèrent d'employer le cyanure de potassium. La question de priorité est souvent délicate à trancher. Ainsi Borchers affirme que celle-ci revient à *Elsner* qui a montré, il y a fort longtemps (5), que la dissolution de l'or dans le cyanure de potassium a besoin de la présence de l'oxygène pour être réalisée, fait que Mac-Arthur et Forrest ont contesté et que les travaux postérieurs semblent bien établir. On sait, en effet, que les réactifs oxydants tels que le peroxyde de sodium et le ferricyanure de potassium activent la dissolution de l'or dans les cyanures.

Nous reviendrons sur ce côté historique de la question ; mais il est incontestable que le travail d'Elsner n'avait pas renouvelé les méthodes industrielles d'extraction de l'or, tandis que, depuis les publications de Mac-Arthur et For-

(1) Brevet américain n° 646335, 19 janvier 1898-27 mars 1900.
(2) Brevet américain n° 678457, 13 mars-16 juillet 1901.
(3) Brevet américain n° 679215, 5 février 1900-23 juillet 1901.
(4) *The journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, t. IX, n° 3.
(5) *Journ. für prakt. Chem.*, XXXVII, p. 333, 1846.

rest, l'industrie de l'or a été orientée du côté de la cyanuration qui tend aujourd'hui à devenir prépondérante. Voici, en deux mots, en quoi consiste le procédé.

Le minerai est broyé, puis traité par une solution de cyanure renfermant en moyenne 0,4 p. 100 de son poids en cyanogène, car le métal importe peu, les alcalins usuels ou les alcalino-terreux pouvant être employés. On agite, l'or se dissout. On filtre ; on ajoute au liquide filtré les eaux de lavage, et l'ensemble des liqueurs limpides est envoyé sur du zinc sous la forme de sciure ; il est en effet nécessaire que le métal soit très poreux. L'or se fixe sur le zinc sans s'y combiner, de sorte qu'on sépare ces deux métaux par densité en les agitant dans de l'eau. L'or se dépose au fond des appareils. L'argent peut être extrait de la même manière que l'or.

*T. Graham Young* et *Watson Smith* (1), après avoir pris connaissance des recherches de Mac-Arthur et Forrest, ont fait des expériences sur le même sujet en s'occupant surtout des minerais pauvres. Leurs conclusions sont les suivantes :

1° Un facteur très important pour réussir par le procédé au cyanure est le temps de l'agitation à laquelle le minerai est soumis ;

2° Une concentration de 1 p. 100 est aussi efficace pour l'extraction qu'une concentration de 2,5 p. 100 ;

3° On ne peut pas retirer 90 à 95 p. 100 de l'or présent dans un minerai difficile à traiter ;

4° Le rendement est comparable à celui d'un bon procédé d'extraction par le chlore et le moyen est beaucoup plus simple avec le cyanure ;

5° L'inconvénient est le prix élevé du cyanure. Il faudra l'employer jusqu'à ce que son pouvoir dissolvant soit complètement épuisé et inventer une méthode pour récupérer le cyanure, ou le fabriquer plus économiquement.

M. Vautin ajoute qu'on peut remplacer avantageusement le zinc pour la précipitation de l'or de la solution de cyanure par un alliage de 99 parties de zinc et 1 partie de sodium.

*Ch. Butters* et *John-Edward Clennel* (2) ont fait une étude intéressante de la cyanuration que je résumerai en quelques mots. En admettant, ce qui paraît juste, que l'équation de la réaction soit la suivante :

$$2\,Au + 4\,KCy + O + H^2O = 2\,KAuCy^2 + 2\,KOH,$$

il faudrait théoriquement 2 parties de cyanure pour 3 parties d'or environ. Or, en pratique, 1 partie d'or exige 40 parties de cyanure. La quantité d'oxygène nécessaire est très faible. C'est à la décomposition du cyanure qu'il faut attribuer la grande quantité de ce sel qu'on est obligé d'employer.

Les décompositions sont dues à ce que l'acide carbonique déplace l'acide cyanhydrique, à ce que l'oxygène transforme le cyanure en cyanate et ultérieurement en carbonate, à l'hydrolyse du cyanure en présence des alcalis, à la dissociation partielle du cyanure alcalin.

De plus, si les minerais sont sulfurés, le sulfure de fer qu'ils renferment

(1) *The journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 28 février 1891.
(2) *Engin. and min. Journ.*, octobre 1892.

s'oxydera à l'air et, si le sel formé est un sel ferrique, il y aura formation de bleu de Prusse (ferrocyanure ferrique); si le sel est un sel ferreux, on aura du bleu de Turnbull (ferrocyanure ferreux). On devra donc d'abord laver les minerais pyriteux à l'eau pour enlever l'acide sulfurique et les sels de fer solubles, puis les traiter par de l'eau de chaux, soit à la rigueur avec de la soude caustique, pour éliminer les sulfates basiques insolubles.

Le manque d'oxygène dans la solution peut amener la précipitation de l'or. L'acidité de la solution donne un dépôt d'or, conformément à l'équation :

$$KAuCy^2 + HCl = KCl + HCy + AuCy \text{ (insoluble)}.$$

Il y a lieu également d'examiner l'action du zinc sur les solutions de cyanure d'or et de potassium. L'équation qui rend compte de cette action est la suivante :

$$2\,KAuCy^2 + Zn = K^2ZnCy^4 + 2\,Au.$$

En réalité, la consommation du zinc est beaucoup plus considérable parce qu'il se fait un couple or-zinc entraînant une perte de zinc ; de plus, l'alcali employé pour neutraliser l'acidité des minerais attaque aussi le zinc.

L'affinité du zinc pour le cyanogène est très grande, et l'on peut être certain que, tant qu'il y a du zinc en excès, il n'y a pas à craindre que de l'or passe dans la solution du cyanure de potassium en excès.

Molloy a vu qu'il y avait intérêt à remplacer le zinc par l'amalgame de sodium ou de potassium, parce que cela amène la récupération du cyanure alcalin, ainsi que l'indique l'équation :

$$Na + KAuCy^2 = Au + KCy + NaCy.$$

Comme le zinc déplace tous les métaux dissous dans le cyanure, il en résulte que l'or précipité n'est pas pur. Il y a, de plus, dans cette boue métallique, du zinc. *Bettel* a indiqué une marche à suivre pour en séparer l'or. Elle consiste à fondre cette boue, à la broyer, à la tamiser, enfin à en séparer déjà mécaniquement une partie de l'or qu'elle contient, puis à fondre le résidu avec du plomb et à faire une coupellation lorsque le plomb est assez enrichi.

Le professeur *Morton* a publié (1) un historique de l'emploi du cyanure pour dissoudre les métaux précieux. Le premier brevet pris pour utiliser ce réactif serait celui de *Elkington* qui date de 1840, et le premier brevet visant spécialement l'extraction de l'or de ses minerais par cyanuration serait celui de *Jérôme B. Simpson* de Newark, État de New-York. Il est du 15 octobre 1884. Puis, c'est *Louis Janin* jeune qui fit des essais sur le même sujet en 1886 et les publia en 1888 (2). Le brevet de *Mac-Arthur et Forrest* date du 9 novembre 1887. Morton se montre sévère sur les raisons qui ont été invoquées par ces derniers dans les revendications de leur brevet.

Dans une seconde étude critique, *Ch. Butters* et *J.-Ed.-Clennel* (3) concluent que le procédé de la cyanuration réussit très bien avec les minerais dits « free-milling », c'est-à-dire ceux qui abandonnent bien leur or au mercure dans

(1) *Mercure scientifique*, 1893, p. 9.
(2) *Engin. and min. Journ.*, 29 décembre 1888.
(3) *Engin. and min. Journ.*, et *Mon. Sc.*, 1894, p. 55.

la méthode d'amalgamation, mais qu'il devient coûteux pour les minerais pyriteux, qu'il est inapplicable aux minerais renfermant de l'or en grains assez volumineux et que pour les bons minerais riches il ne présente pas d'avantages au point de vue économique. En effet, le procédé de régénération de Molloy avec l'amalgame de sodium revient à un prix relativement élevé, et la cyanuration donne lieu, à cause de l'agitation, à une grande perte de cyanure. Aussi a-t-on cherché, dans le système dit de « percolation », à remplacer l'agitation par un contact plus prolongé de la solution avec le minerai. Ainsi on laissait, à l'air, ce contact durer douze heures dans des cuves à double fond dont la partie inférieure était remplie de sable et de cailloux à travers lesquels la solution devait passer et se filtrer lorsqu'on la laissait s'écouler.

Butters et Clennel ajoutaient, en plus de toutes ces considérations, en 1893, que le procédé de la cyanuration pratiqué en grand ne donnait pas plus de 70 à 80 p. 100 du rendement théorique.

La précipitation par le zinc et celle par l'amalgame de sodium, qui présentent des inconvénients, ont été remplacées par *Moldenhauer* (1), de Francfort, par l'aluminium. L'équation qui exprime la réaction est alors :

$$6\,KAuCy^2 + 6\,KOH + 2\,Al + 3\,H^2O = 6\,Au + 6\,KCy + 6\,HCy + 6\,KOH.Al^2O^3$$

et, comme l'acide cyanhydrique déplace l'alumine de l'aluminate, le cyanure de potassium est régénéré :

$$6\,HCy + 6\,KOH.Al^2O^3 = 6\,KCy + Al^2O^3.6\,H^2O.$$

Dans une addition au brevet précédent, *Moldenhauer* (2) ferait cette précipitation en milieu acide, de telle sorte que l'équation deviendrait :

$$6\,KAuCy^2 + 2\,Al + 3\,SO^4H^2 + 3\,H^2O = 6\,Au + 3\,SO^4K^2 + Al^2O^3 + 12\,HCy;$$

puis il traiterait par un lait de chaux qui saturerait une partie de l'acide cyanhydrique dont l'autre partie se combinerait avec la potasse du sulfate de potasse transformé lui-même en sulfate de chaux. On aurait donc régénéré tout le cyanogène à l'état de cyanure soluble.

Avant de continuer l'examen des perfectionnements successifs subis par la cyanuration, je vais essayer de décrire, en quelques mots (3), ce qu'était l'industrie de l'or au Transvaal dans le district du Witwatersrandt dans les dernières années du XIX^e^ siècle, alors que l'on faisait usage à la fois des méthodes d'amalgamation, de chloruration et de cyanuration.

Le centre de l'exploitation, Johannesburg, n'existait pas en 1888, au moins comme ville industrielle, et déjà en 1894 il y avait quatre-vingts mines disposées en file le long du *reef* (banc rocheux qui suit parallèlement le faîte de la montagne), et la ville comptait alors près de 30 000 habitants.

Comme cet endroit est à 1 600 kilomètres du port de mer le plus voisin, tout le matériel avait été apporté sur des chariots traînés par des bœufs, le chemin de fer venant seulement d'être construit. A cette date, l'ensemble des mines

(1) Brevet allemand M. 10004, 1^er^ août-4 décembre 1893.
(2) Brevet allemand M. 10396, 4 janvier-21 mai 1894.
(3) Voy. HENRY DE MOSENTHAL, *The journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, avril 1894.

occupait 3200 Européens et 21 000 indigènes. Aussi, le prix de la main-d'œuvre était-il élevé : 20 à 22 fr. 50 pour les premiers et 2 fr. 50 à 3 fr. 75 pour les seconds.

Les mines sont situées sur le plateau le plus élevé de l'Afrique australe et le district aurifère est bordé au nord par la grande chaîne rocheuse formant la ligne de partage entre le bassin de l'Orange qui se jette vers l'Atlantique et celui de Limpopo qui apporte le tribut de ses eaux à l'océan Indien. Les *reefs* sont nombreux et le groupe principal s'étend du levant au couchant sur une longueur supérieure à 60 kilomètres. Johannesburg est à 1440 mètres d'altitude au-dessus de la mer, près du reef principal qui s'élève jusqu'à 1650 mètres. On pouvait déjà, en 1894, comparer l'étendue des mines du Witvatersrandt à la surface de la ville de Londres avec ses dépendances suburbaines.

Il a été très avantageux de trouver dans le voisinage des mines de charbon, malgré la qualité médiocre de ce combustible africain qui ne vaut que 60 p. 100 environ de celui d'Angleterre.

L'or ne se trouve pas dans le quartz, mais dans un conglomérat de teinte marbrée qui lui a fait donner le nom de *Banket* (mot hollandais qui veut dire « nougat »).

Ce banket est formé de pyrites ferrugineuses oxydées à la partie supérieure. L'or réside presque exclusivement dans le ciment siliceux qui englobe les cailloux ; il est en particules très fines rarement visibles au microscope et n'est pas cristallisé.

La pente des banc rocheux (*reefs*) est de 45 degrés environ.

*Traitement du minerai.* — Le minerai est humecté, puis trié. Le banket arrive au concasseur. Dans le concasseur se trouvent des plaques d'amalgamation. Elles sont formées de cuivre poreux recouvert de mercure. Cette amalgamation des plaques de cuivre doit être très bien faite pour éviter une perte de mercure (on en perd 28 grammes par tonne de minerai). L'amalgame d'or est recueilli, lavé, broyé, jeté dans du mercure pour le nettoyer (les crasses sont écumées). On filtre pour enlever l'excès de mercure et on distille l'amalgame. L'or titre 800/1000 à 830/1000.

La *pulpe* (minerai après traitement au mercure) est amenée dans des concentrateurs qui séparent trois parties :

1° 3 p. 100 du minerai forment les concentrats (parties les plus lourdes);

2° 60 p. 100 environ du minerai forment les tailings (sable fin);

3° 40 p. 100 du minerai forment les slimes (limon), partie la plus légère, qui est rejetée.

*Traitement des concentrats.* — On emploie la méthode par chloruration.

Les concentrats sont grillés pour chasser le soufre et les désagréger ; on humecte et traite par le chlore dix-huit à trente-six heures ; on dissout le chlorure d'or dans l'eau, et on ajoute à la solution de l'acide sulfurique et du sulfate ferreux en excès. Le précipité d'or est fondu avec du borax et du carbonate de soude. Il titre 870 à 980/1000. Les concentrats contiennent 150 à 230 grammes d'or par tonne.

*Traitement des tailings.* — On emploie la méthode au cyanure.

La solution d'or est précipitée au zinc seul ou au zinc avec un peu de phosphore.

L'or précipité est calciné puis traité (820 p.) par du carbonate de soude (85 p., du borax (55 p.) et du spath fluor (40 p.). Il titre 750 à 780/1000.

On peut aussi traiter ensemble les concentrats et les tailings par la méthode au cyanure. Il faut payer un fort droit pour employer le brevet Mac-Arthur et Forrest. On a cherché d'autres procédés. Dans le brevet Siemens et Halske, l'or est précipité de la solution de cyanure par un courant électrique. On sépare ainsi d'un côté le fer qui se recouvre de bleu de Prusse, d'où régénération du cyanure en traitant par le carbonate de soude, et de l'autre le plomb, l'or et l'argent qui se déposent sur le plomb et sont séparés par coupellation. On s'est aussi servi de la précipitation par l'aluminium.

Pendant l'année 1893, on a extrait en moyenne 21$^{gr}$,77 d'or à la tonne.

*H.-L. Sulmann* (1), de Londres, a dit qu'au lieu d'attaquer les minerais par le cyanure de potassium seul, on avait intérêt à ajouter au cyanure du chlorure ou du bromure de cyanogène, et pour cela il conseille d'ajouter du chlore ou du brome à la solution en quantité insuffisante pour transformer tout le cyanure alcalin ; il faut éviter un excès de brome (2).

L'équation est la suivante :

$$4\,Au + 8\,KCy + 2\,Br + 9\,O + 3\,H^2O = 4\,AuCy^2 + 2\,KBrO^3 + 6\,KOH.$$

Que la solution ainsi préparée constitue un bon dissolvant de l'or, il n'y a rien qui doive étonner, d'après ce que nous savons des résultats de la chloruration ; mais que du chlorure ou du bromure de cyanogène soit stable dans ces conditions, c'est plus difficile à admettre. *Sulmann* (3) a donné depuis l'équation suivante :

$$Br + 2\,KCy + Au = KAuCy^2 + KBr.$$

L'avantage du procédé serait la non-intervention de l'oxygène et la non-formation de potasse caustique.

*J.-S. Mac-Arthur* (4), à Pollokshields, a conseillé de précipiter l'or des solutions cyanurées par du zinc recouvert d'un fin dépôt de plomb. Lorsque l'or est accompagné de mercure et d'argent, il est avantageux, d'après le même auteur, de faire passer d'abord la solution sur du plomb seul qui précipite le mercure et une partie de l'argent, puis sur le zinc recouvert de plomb qui précipite le reste de l'argent et tout l'or. Pour recouvrir le zinc de plomb, on trempe ce métal en poudre ou en grenaille pendant une minute dans une solution d'acétate de plomb.

*W.-A. Caldecott* (5), à Johannesburg, filtre les solutions de cyanure à travers des copeaux de zinc amalgamé.

On a remarqué qu'en pratiquant le triage mécanique en employant de très grandes quantités d'eau, on produisait des *slimes* si peu riches en or qu'on ne pouvait pas avec profit en extraire les traces du métal précieux ; aussi *Knox* a-t-il cherché à remplacer le traitement par voie humide par une série

(1) Brevet allemand S. 8340, 12 décembre 1894-30 mai 1895.
(2) Mulholland, *Australian mining Standard*, 13 avril 1895.
(3) *The journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1897, p. 961.
(4) Brevet anglais n° 8184, 25 avril 1894.
(5) Brevet américain n° 620100, 28 février 1899.

de triages en présence d'aussi peu d'eau que possible. Ainsi, au Witwatersrandt, on a calculé que la préparation mécanique avec les énormes quantités d'eau employées causait une perte de 20 francs d'or par tonne, ce qui donne le chiffre de 600000 francs pour une mine du Transvaal produisant par an 30000 tonnes.

Le mode conseillé par Knox est le suivant :

Le minerai sortant du puits de la mine est amené dans un concasseur de Gates, puis, lorsque les morceaux ont la grosseur d'une noix, ils tombent sous des meules qui les réduisent en poudre fine; puis ils vont dans une trémie (*hopper*) qui est animée d'un mouvement de va-et-vient. De là, ils passent dans des couloirs qui les conduisent sur des toiles de transport qui aboutissent aux *vats* ou bacs de cyanuration où le minerai arrive ainsi très sec.

Le fond des bacs est formé d'une toile que la solution doit traverser lorsque la dissolution de l'or est faite, ce qui exige de trente-six heures à trente jours de contact du cyanure et du minerai. Ce dernier chiffre, beaucoup moins habituel que le premier, est celui de la *Crown Reef Gold Mining Company*.

La perte d'or est moins grande après ce broyage à sec. On a pu ainsi recueillir jusqu'à 98 p. 100 de l'or du minerai dans un cas; il est vrai que quelquefois on a dû se contenter de 90 p. 100, mais on voit que dans l'exploitation par broyage hydraulique de la *City and Suburban Gold Mining Company*, on n'a recueilli que 69 p. 100 de l'or qui a passé sur les tables d'amalgamation.

Les pertes du procédé Knox (1) tiennent à ce que le minerai renferme de 5 à 10 p. 100 d'eau et qu'il n'arrive donc pas sec dans les meules.

On obtient un rendement d'autant plus élevé que l'on se rapproche plus du broyage à sec.

Mais celui-ci exige des sphères de fonte et des meules et cylindres plus coûteux que le procédé ordinaire. Cette considération n'est pas suffisante pour ne pas le faire préférer même au Witwatersrandt où le minerai est riche, et surtout dans certains endroits comme dans la mine de Waïhi, au nord de la Nouvelle-Zélande, où le broyage humide ne donnait que 23 p. 100 à peine, tandis que le broyage sec donne plus de 90 p. 100.

*P. de Wilde* (2), de Bruxelles, précipite l'or en dissolution dans le cyanure alcalin par un sulfite alcalin et par du sulfate de cuivre ou bien par une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux.

Dans les deux cas, on précipite du cyanure de cuivre, mélangé de cyanure d'or.

Pour séparer les deux métaux, on peut mettre en usage divers procédés : ou bien on chauffe les cyanures avec de l'acide sulfurique à 60° B. qui décompose les cyanures, dissout le cuivre et laisse l'or se déposer; ou bien on attaque les cyanures par l'acide chlorhydrique ou par l'acide nitrique dilués, ce qui a pour but de dissoudre le cyanure de cuivre et de laisser le cyanure d'or qu'une calcination transformera en or métallique; ou bien on calcine les deux cyanures dans un four à réverbère, ce qui laisse un mélange d'or et d'oxyde de

(1) Voy. l'opinion favorable de WHITE sur le broyage à sec, *Proc. Inst. mining and metall.*, 1899.

(2) Brevet anglais n° 20872, 31 octobre 1894 et *Journ. Chem. and metall. Soc. of South Africa*, I, p. 65.

cuivre. Si on chauffe dans un creuset avec un fondant, il reste un alliage de cuivre et d'or. Dans les deux cas, une attaque à l'acide sulfurique chaud ou à l'acide nitrique dilué dissout le cuivre et donne l'or comme résidu.

La cyanuration s'applique principalement aux tailings. Les renseignements suivants ont été empruntés au rapport présenté à la Chambre des mines du Witwatersrandt par M. W.-R. Feldmann.

Les dimensions des cuves de lixiviation sont assez variables ; en moyenne, elles ont 12 mètres de diamètre pour 3 mètres de profondeur.

Le minerai d'or est d'abord lavé avec une solution forte de cyanure qu'on laisse en contact douze heures, puis par une solution faible pendant une à deux heures ; un troisième lavage est fait avec une solution faible ou avec de l'eau pure.

Les tailings rendus acides par l'oxydation doivent être lavés à l'eau et à la soude caustique (une heure de contact) pour éviter une trop grande perte de cyanure.

Les sulfures alcalins contenus dans le cyanure impur sont nuisibles à l'opération.

*Ed. Kendall* (1), de Brooklyn, a pensé que, puisque la présence des oxydants favorisait la cyanuration, on pouvait employer le peroxyde de sodium.

*J.-J. Hood* (2), de Londres, préfère un mélange de cyanure alcalin et de cyanure d'un métal lourd tel que le plomb ou le mercure. On peut, suivant lui, ajouter une solution d'un sel du métal lourd à la solution du cyanure alcalin. Il se fait, dans la solution, des échanges entre les bases et les acides des sels en présence, et la solution agit comme celle d'un cyanure double des deux métaux.

*N.-S. Keith*, à Chester, a conseillé aussi le mélange de cyanures de potassium et de mercure, puis il fait la précipitation électrolytique de l'or.

*Crawfort* (3), à Colorado-Springs, traite le minerai du métal précieux par une solution de cyanure et de cyanate.

*G.-J. Atkins* (4), à Stamford Hill, a indiqué un mode de préparation d'un mélange dont la dissolution constitue, suivant lui, un bon dissolvant de l'or. Il consiste à chauffer à température peu élevée, mais cependant jusqu'à la fusion, du ferrocyanure de potassium (1 p.) avec du chlorure de sodium (2 p.). On a malaxé d'avance les deux sels. On fait bien d'ajouter dans le creuset un peu de charbon pour prévenir l'oxydation du cyanure.

Dans le brevet de *Gœrlich et Wichmann* (5), de Hambourg, on trouve les deux tendances de Kendall et de Atkins associées, en ce que l'on active la dissolution de l'or par un oxydant qui, ici, est un persulfate, et aussi par un chlorure qui est encore un chlorure alcalin. Cette idée a été également brevetée (6) par la *Chemische Fabrik auf Actien* (anciennement Schering de Berlin). Seulement on ajoutait des hydrates ou des carbonates et pas de chlorure. De toute autre nature est un produit ajouté au cyanure par la même société. Il s'agit ici (7) de produits organiques nitrés ou nitrosés.

(1) Brevet anglais n° 11797, 18 juin 1894.
(2) Brevet anglais n° 882, 14 janvier 1895, et KEITH, Brevet amér. 597820, 25 janvier 1898.
(3) Brevet allemand C. n° 5413, 29 décembre 1894-28 novembre 1895.
(4) Brevet anglais A. 4294, 10 avril 1895-28 novembre 1895.
(5) Brevet allemand G. n° 9830, 7 juin 1895-16 avril 1896.
(6) Brevet allemand C. n° 5434, 15 janvier-10 octobre 1895.
(7) Brevet allemand C. n° 5481, 22 février-19 août 1895.

L'activité du solvant est accrue par le nitrobenzène, le nitrobenzènesulfonate de potassium, les nitrophénols et leurs acides sulfo-conjugués, le nitronaphtalène, les acides nitronaphtolsulfoniques, la nitroglycérine. On choisira, bien entendu, ceux de ces produits dont le prix sera le moins élevé, tels que les nitrobenzènesulfonates, les acides sulfo-conjugués préparés avec les produits d'épuration de la naphtaline, etc... On ajoute à la solution de l'alcali ou un carbonate alcalin.

*White et Simpson* (1) ont breveté un appareil dans lequel les fines poussières et les solutions dissolvantes sont agitées par un courant gazeux de manière à renouveler les surfaces et à permettre un épuisement plus complet.

C'est également au point de vue du malaxage du minerai et de la solution de cyanure que *Konemann* (2), de Chicago, a donné des indications. Suivant lui, il faut d'abord mouiller le minerai à l'état de sable naturel ou pulvérisé avec une petite quantité du liquide, de façon à avoir une sorte de bouillie qu'on retourne de temps en temps à la pelle et qu'on laisse longtemps dans cet état, puis on continue comme d'habitude.

*Montgomerie* (3), à Stair (Écosse), revient sur le procédé, déjà décrit auparavant, qui consiste à précipiter les métaux précieux de leurs solutions par le charbon, mais il ajoute que l'opération se fait mieux et plus vite à chaud. Il se dégage alors des gaz cyanés; on les recueille dans des solutions alcalines.

M. *C.-J. Ellis* (4) a recherché avec soin les causes de la perte du cyanure dans la méthode de cyanuration. Il les divise en trois catégories :

1° *Combinaisons du cyanogène avec certains constituants du minerai traité.* — Le sel ferrreux donne, avec le cyanure, un ferrocyanure ; une partie du cuivre donne du cuprosocyanure $Cu^2Cy^2, 2\,KCy$. Le zinc donne un cyanure double soluble.

Les sulfures donnent $K^2S$ puis KCyS par la réaction

$$2\,Cy + K^2S = KCy + KCyS.$$

La formation de $K^2S$ est très importante, car sa présence empêche la dissolution des métaux précieux dans le cyanure. La même solution de cyanure sert indéfiniment, on se contente de lui ajouter du cyanure neuf. Les impuretés se précipitent les unes les autres.

2° *Action du cyanure sur le zinc dans les cuves de précipitation.* — Il se forme du cyanure double de zinc et de potassium : $ZnCy^2, 2\,KCy$ qui dissout du zinc.

3° *Décomposition du cyanure par exposition aux influences atmosphériques, par contact prolongé avec l'eau, etc.* — Il se forme : des cyanates, des cyanurates, de l'urée, du carbonate d'ammoniaque, des formiates, des oxalates, de l'oxamide, etc.

*W.-J. Scharwood* (5) a fait 250 essais sur l'action dissolvante du cyanure double de zinc et de potassium. Voici ses conclusions :

(1) Brevet français n° 261429, 20 novembre 1896-25 février 1897.
(2) Brevet américain n° 578340, 9 mars 1897.
(3) Brevet américain n° 580940, 20 avril 1897.
(4) *The Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1897, p. 115.
(5) *Engin. and min. Journ.*, 1897, p. 461.

1° Il faut de l'oxygène ; 2° le pouvoir dissolvant ne varie pas beaucoup avec la concentration ; 3° il augmente avec la température ; 4° il peut se former un précipité d'oxyde de zinc ; 5° l'action dissolvante est moindre qu'avec le cyanure simple de potassium pur ; 6° le pouvoir dissolvant est augmenté par un alcali caustique ; 7° on peut admettre que la présence de potasse caustique amène la formation de cyanure de potassium libre.

M. *S.-B. Christy* (1) a fait paraître une étude critique sur la métallurgie de l'or dont nous retiendrons quelques faits :

1° Les tellurure et antimoniure d'or ne se dissolvent pas dans le cyanure alcalin (le sulfure d'or précipité s'y dissout).

2° La précipitation de l'or par les sels de cuivre au minimum n'a pas donné de très bons résultats.

3° Les procédés électro-chimiques n'ont conduit jusqu'ici qu'à des déceptions.

4° Les équations rélatives à la précipitation de l'or par le zinc sont les suivantes, au début :

$$KAuCy^2 + Zn + H^2O = ZnCy^2 + KHO + H + Au$$

et une fois la réaction en marche :

$$4\,KAuCy^2 + 4\,Zn + 2\,H^2O = 2\,ZnCy^2 + ZnCy^2, 2\,KCy + ZnK^2O + 4\,H + 4\,Au.$$

D'après M. *R. Recknagel* (2), le seul moyen pratique d'éviter une consommation excessive de cyanure est de griller à fond le minerai avant de le soumettre à la lixiviation.

*F.-H. Bosqui* (3) a remarqué que le bois des cuves à lixiviation absorbait de l'or et a dit que l'unique procédé pour éviter cet inconvénient était d'enduire ces cuves d'une couche de peinture à base d'asphalte ou de paraffine.

*C. Wichmann* (4), de Londres, est d'avis qu'il est avantageux de ne pas traiter tout le minerai par le même procédé. La partie formée des morceaux les plus gros doit passer à l'amalgamation ; celle constituée par des grains moyens sera soumise à la cyanuration. La poussière, réduite en bouillie, devra être reprise par un dissolvant convenable déterminé par sa composition.

*James Woolford* (5), de Londres, revenant sur un procédé déjà connu, prescrit de fondre le minerai avec de l'oxyde d'antimoine et un réducteur afin d'avoir un alliage d'antimoine, d'argent et d'or, puis de volatiliser l'antimoine.

*G.-E. Clennel* (6) a fait un grand nombre d'essais méthodiques pour déterminer expérimentalement les conditions les meilleures au point de vue économique dans la méthode de cyanuration. Ces conditions sont relatives :

1° Au degré de finesse du minerai avant cyanuration ;

2° A la concentration de la solution cyanurée ;

3° A la durée du contact ;

4° Aux quantités relatives de minerai et de solution à mettre en présence ;

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, XVI, 332.
(2) *Engin. and min. Journ.*, LXIV, 580.
(3) *Ibid.*, année 1898, p. 248.
(4) Brevet anglais n° 1778, 22 janvier 1897.
(5) Brevet américain n° 598721, 8 février 1898.
(6) *Journ. of the Chem. and metall. Soc. of South-Africa*, I, 182.

5° A l'utilité d'employer des bases telles que la chaux ou la soude (1);

6° A la nécessité d'oxyder;

7° A la nécessité d'employer ou non un traitement préliminaire quelconque.

Clennel indique dans son mémoire comment déterminer toutes ces données dans chaque cas.

*Ch.-B. Jacobs* (2) a séparé l'or et l'argent à l'état métallique en traitant les solutions cyanurées (rendues alcalines) par un courant d'hydrogène phosphoré gazeux.

*Edw.-D. Kendall* et *Edw.-N. Dickerson* (3), de New-York, traitent les minerais par des solutions de sulfocyanate et de ferricyanure ou de sulfocyanate et de peroxyde d'hydrogène. On est en droit de s'étonner de ce procédé qui introduit gratuitement du soufre dont la présence est ordinairement redoutée, d'autant plus que les auteurs suppriment quelquefois l'agent d'oxydation.

M. *H. Baker* (4), à Deodwood, se sert d'une solution bouillante de cyanure de potassium pour attaquer les minerais finement pulvérisés.

*Montgommerie*, *Stair*, *Scotland et Parkes* (5) ajoutent au cyanure alcalin du sulfate d'ammoniaque, un alcali caustique et du bioxyde de baryum.

Nous avons vu que l'on avait pensé à précipiter le métal précieux de ses solutions chlorurées par un hydrocarbure; nous retrouvons la même application faite aux solutions cyanurées par *F.-W. Martino et F. Stubbs* (6), *de Scheffield*.

Plus récemment, E. Dickie et J. Kane, à Bodie, ont imaginé d'employer à la lixiviation des tailings un mélange de cyanure alcalin et d'acétate de calcium (7).

On a pensé que le permanganate de potasse, qui avait été introduit par Etard dans la métallurgie de l'or, améliorerait l'opération de la cyanuration. Cela a fait l'objet du brevet de John C. Kessler, Christian Wahl et W. Priester (8) à Milwaukee (Wis.). Leur formule était : cyanure jaune 2ᵍ,5; cyanure alcalin 2ᵍ,5 et permanganate de potassium 0ᵍ,1.

**Procédés électro-chimiques.** — On peut évidemment se proposer de séparer l'or de mélanges ou d'alliages renfermant avec l'or d'autres métaux, de telle manière que l'or reste à l'anode. En réalité, il ne s'agit pas de préparation électrolytique de l'or dans ces cas, mais de préparation électrolytique des métaux qui l'accompagnent et de l'obtention d'un résidu renfermant tout l'or.

On peut aussi dissoudre par voie électrolytique un alliage d'or et d'un autre métal tel que le platine, par exemple, ou bien même un minerai d'or, puis précipiter également par l'électrolyse l'or de la solution.

(1) A. Frister a montré que la chaux en dissolution facilite le dépôt des slimes (*Journ. Chem. and metall. Soc. of South-Africa*, I, 82). Smith mêle le minerai, la chaux, l'eau, laisse sécher à l'air, puis traite au cyanure (Brevet américain n° 635199, 7 avril-17 octobre 1899).

(2) *Ampere Electro-chemical Company East-Orange*, N. S. États-Unis. — Brevet américain n° 624040, 2 mai 1899.

(3) Brevet américain n° 671704, 12 mai 1898-18 mai 1898.

(4) Brevet américain n° 672681, 5 mars 1898-15 août 1899.

(5) Brevet américain n° 646006, 29 mai 1897-27 mars 1900.

(6) Brevet américain n° 651150, 20 mars 1899-12 juin 1900.

(7) Il faut prendre 5 parties de cyanure pour 1 partie d'acétate.

(8) Brevet américain n° 665105, 23 juillet 1898-1er janvier 1901.

Enfin, il y a des cas dans lesquels la dissolution de l'or étant produite par l'une des voies chimiques déjà décrites, on emploiera l'électrolyse seulement à provoquer la précipitation de l'or de la solution. Nous avons parlé, à l'occasion de la métallurgie de l'argent, des opérations ayant pour but de laisser l'or comme résidu dans certaines électrolyses dans lesquelles l'or restait à l'anode. Il nous reste à étudier les trois cas suivants :

Dissolution et reprécipitation de l'or contenant du platine; dissolution et reprécipitation de l'or contenu dans un minerai; précipitation de l'or d'une solution quelconque chlorurée ou cyanurée.

Le premier cas peut être qualifié du nom d'opération d'affinage. Elle se fait très simplement d'après les indications de *Bock*, en prenant pour anodes les plaques épaisses d'or impur à affiner et pour cathodes de minces lames d'or. Les plaques épaisses et les plaques minces sont fixées à des baguettes de cuivre qui les mettent en communication avec le courant. L'électrolyte est une solution étendue de chlorure d'or. Dans ces conditions l'or de l'anode se dissout dans le bain pour remplacer l'or de l'électrolyte qui se dépose à la cathode, de telle sorte qu'après un certain temps sur lequel Bock ne nous renseigne pas, l'or de l'anode est passé sur la cathode à l'état d'or fin. A l'anode, l'iridium, l'osmiure d'iridium, les métaux du platine enfin sont mis en liberté et tombent au fond du bain.

Lorsqu'il s'agit de l'électrolyse des minerais, la question est plus délicate. On s'est d'abord servi de cathodes en mercure afin de combiner l'électrolyse avec l'amalgamation. Théoriquement on conçoit, en effet, que les particules d'or qui échappaient ordinairement à l'amalgamation pouvaient rencontrer à l'anode telle substance susceptible de les dissoudre (du chlore, par exemple) puis retournaient à la cathode par le phénomène de l'électrolyse et s'amalgamaient alors facilement. Mais, dans la pratique, les choses n'ont pas été aussi simples. Examinons les faits.

*Barker* (1), qui a pris les premiers brevets à ce sujet, fait passer le minerai en poudre dans une série d'auges placées sur une table inclinée de telle manière qu'un courant d'eau fasse cheminer la boue aurifère d'une auge à l'autre. Du mercure placé au fond de ces cuves et formant les cathodes donne de l'amalgame d'or. Les anodes sont des tiges de laiton, et des agitateurs formés de substances non conductrices, placés près des anodes, remuent la boue liquide qui circule dans les auges.

*Bonnet* (2) a imaginé de projeter du mercure en pluie fine dans le courant aurifère soumis à l'action du courant électrique, et *Body* (3) a fait l'électrolyse dans des tonneaux rotatifs en fer renfermant le minerai et une solution d'un sel de fer. Les cathodes étaient ici les parois de fer et les balles de fer renfermées dans le tambour, les anodes étaient formées de baguettes de charbon. Le mercure n'était introduit qu'à la fin de l'opération, pour fixer les métaux précieux restés libres qui ne s'étaient pas précipités sur les parois et les balles de fer.

Enfin, je rappelle les brevets de *Molloy* (4), dans lesquels il combinait l'amal-

(1) Brevet allemand n° 22619, 16 octobre 1882.
(2) Brevet américain n° 298663, 13 mai 1883.
(3) Brevet allemand n° 24876, 18 mai 1883.
(4) Brevet allemand n° 28452, 8 janvier 1884, et brevet américain n° 363411, 24 mai 1887.

gamation et l'électrisation de la boue aurifère additionnée d'un électrolyte qui était un sel de soude ou de l'acide sulfurique.

*Birmingham* (1), *Atkins* (2), *Edwards* (3), *Danekwardt* (4), *Ludwig* (5), *Haycraft* (6) ont modifié les amalgamateurs électriques. *Gmehling* (7), qui a beaucoup étudié la question et qui a pratiqué ce genre d'appareils comme directeur de l'usine de Huanchaca (Bolivie), déclare que l'amalgamation sans électricité est un peu plus lente, mais qu'elle est plus économique et, en somme, doit être préférée.

Examinons maintenant ce que donne l'électrolyse sans l'aide du mercure.

Les premiers appareils décrits sont ceux de *Cassel* (8), de la *Cassel Gold Extracting Company* (9-10), connus par les expositions (11). L'appareil se composait d'un tambour cylindrique ou polygonal mobile autour d'un axe horizontal muni de baguettes de charbon formant anode et plongeant en partie dans le liquide composé du minerai en suspension dans une solution de chlorure de sodium rendue alcaline par de la chaux. La cathode était constituée par une lame de métal. De cette manière le chlore dégagé à l'anode transformait l'or en chlorure et le métal précieux se déposait sur la cathode. Seulement, les anodes étaient détruites par le frottement avec un sable dur lorsqu'une tonne de minerai avait été traitée; de plus, il fallait faire passer 100 000 kilogrammes de matière pour extraire 1 kilogramme d'or. On avait les frais de chargement, de déchargement de l'appareil, ceux de l'usure de ses parties, l'amortissement d'un capital peut-être trop élevé dans la première compagnie qui exploita ce procédé. Toutes ces causes conduisirent à un échec. Bien que les appareils de *Body* (12) et de *Stolp* (13) aient présenté des qualités intéressantes, *Borchers* (14) ne les croit pas encore pratiques. Il se montre sévère pour les brevets *Hannay* (15) connus sous le nom ambitieux de *Universal Extracting Gold Process*, dans lesquels on a voulu se servir de l'électrolyse combinée avec la chloruration, la cyanuration et l'amalgamation. Aucune de ces méthodes n'est employée; et la difficulté réside dans la nécessité de maintenir longtemps en mouvement de grandes masses de minerai ou d'augmenter la densité du courant pour aller plus vite, mais en dépensant trop d'argent. Et puis l'or ne reste pas facilement adhérent à la cathode dans ces appareils où se remuent d'aussi considérables quantités de sables.

*Jory* (16) a indiqué une disposition dans laquelle le minerai en grains très fins

(1) Brevet américain n° 342421, 25 mai 1886.
(2) Brevet allemand n° 45774, 27 novembre 1887.
(3) Brevet américain n° 518543, 17 avril 1894.
(4) Brevet américain n° 526099, 4 septembre 1894.
(5) Brevet américain n° 527150, 9 octobre 1894.
(6) *Eng. and min. Journ.* (New-York), LIX, 1895, 490.
(7) *Métallurgische Beiträge aus Bolivia*, Freiberg, 1890.
(8) Brevet américain n°s 200950 et 200951, 24 juin 1884.
(9) Brevet américain n° 362022, 26 avril 1887.
(10) Brevet allemand n° 38776, 14 mai 1886.
(11) *Inventors exhibition*, Londres, 1885.
(12) Brevet américain n° 333815, 5 janvier 1886.
(13) Brevet allemand n° 41061, 12 novembre 1886.
(14) *Traité d'électrométallurgie*, p. 289, traduct. de la 2e édition.
(15) Brevets anglais n°s 14061 (1884), 14966 (1890) et 19181 (1890).
(16) *Eng. and min. Journ.* (New-York), LVIII, 1894, 440.

entraînés par de l'eau passe dans une rigole entre des lames de cuivre amalgamé très rapprochées ($0^{mm},5$) et traversées par des courants alternatifs; mais nous n'avons pas de renseignements sur les résultats pratiques de la méthode.

Enfin, considérons maintenant le rôle de l'électrolyse bornée à la précipitation de l'or en solution. C'est la *Société Siemens et Halske* qui a obtenu les premiers résultats dans cette direction.

*Borchers* (1), qui a eu des confidences de la direction de cette société, nous a donné des renseignements sur ce procédé que je vais résumer rapidement.

On commence par lessiver au cyanure les minerais ou les résidus aurifères ou les produits de grillage, pour avoir une solution d'or, puis on l'électrolyse dans des cuves d'électrolyse dont les anodes sont en fer et les cathodes en plomb. Lorsque les cathodes sont assez chargées d'or, on les fond à part et on les coupelle.

Il faut prendre seulement les minerais qui n'occasionnent pas de trop grandes pertes en cyanure de potassium. Si cependant les éléments nuisibles sont solubles dans l'eau, on peut les éliminer par lavages à l'eau pure ou à l'eau de chaux avant la cyanuration.

Il est remarquable que le rendement pour cent du procédé est plus faible si la teneur en or est très supérieure à la moyenne.

Les minerais quartzeux et pyriteux non décomposés et les résidus d'amalgamation (tailings) renfermant l'or en particules fines sont les plus convenables pour ce procédé.

Lorsque les minerais ne sont pas soumis à l'amalgamation avant la cyanuration qui précède l'électrolyse, il faut un appareil de broyage capable de pousser aussi loin que possible cette préparation mécanique (2). Il est nécessaire que les appareils de coupellation, de fonte, de coulage, et les fours de réduction pour la litharge soient voisins des appareils de cyanuration et d'électrolyse.

Les solutions à électrolyser contiennent ordinairement 8 grammes d'or pour 1000 kilogrammes de solution. A Worcester, au Transvaal, les usines de la *Rand Central Reduction Company* prennent pour appareils de précipitation des systèmes de quatre cuves en fer ayant chacune pour dimensions $6^m \times 2^m,50 \times 1^m,15$. Les anodes sont des plaques en fer de $2^m,15$ de long sur $0^m,92$ de large et $0^m,003$ d'épaisseur.

Des plaques de plomb de mêmes dimensions tendues sur des cadres de bois légers servent de cathodes.

La distance entre les électrodes est de $0^m,03$.

On travaille avec 60 ampères par mètre carré sous une tension de 5 volts.

Le charbon n'était pas assez résistant comme anodes.

Le fer est attaqué aussi, mais il se recouvre de bleu de Prusse dont on peut régénérer le cyanure.

Les vases à électrolyse sont fermés et on retire, chaque mois, les cathodes l'une après l'autre pour ne pas interrompre l'opération.

(1) *Loc. cit.*, p. 293-298.

(2) Voy. à ce point de vue, C. SCHNABEL, *Traité de métallurgie*, et C. LINKENBACH, *Traité de la préparation des minerais*, Paris, Baudry et C^ie^.

Les plaques de plomb sont coupellées lorsqu'elles contiennent de 2 à 12 p. 100 d'or.

On dépense 340 kilogr. de plomb par mois, soit 1 fr. 80 par tonne.

Les solutions appauvries sont rechargées de cyanure de potassium et retournent dans la fabrication. Le prix de revient dans une usine du Transvaal traitant par mois 3000 tonnes de résidus d'amalgamation était de 3 fr. 60 par tonne de résidu.

La teneur en or de la tonne était d'environ 8 grammes. On en retirait 70 p. 100, ce qui faisait environ pour 48 250 francs d'or par mois pour des frais d'environ 17 500 francs, auxquels il faut ajouter le traitement du directeur, l'impôt et l'amortissement du capital, avant de parler du dividende qui, cependant, était, même dans la première année qui suivait l'établissement de l'usine, de 25 p. 100.

La précipitation électrolytique a sur la précipitation chimique l'avantage de pouvoir être faite avec des solutions très diluées en cyanure : 0,05 à 0,08 p. 100 de cyanure KCy au lieu de 0,3 p. 100 du même cyanure.

Mais s'il faut moins de cyanure, il faut des cuves plus grandes pour des solutions plus diluées et plus de place. Ce sont là des inconvénients qui ne sont pas en proportion avec le bénéfice de réduire au tiers environ la consommation du cyanure.

Un avantage très grand encore du procédé *Siemens-Halske* est d'obtenir de l'or bien adhérent et facile à séparer par coupellation du plomb; tandis que, dans la précipitation par le zinc, l'or est sous la forme d'une poudre que l'on doit laver pour éliminer la plus grande partie du zinc, puis traiter par un acide pour dissoudre ce dernier métal.

Nous avons dit que le prix de revient de la tonne était de 3 fr. 60 environ pour la méthode électrolytique; il serait de 8 fr. 40 à 9 fr. 60 avec le procédé Mac-Arthur et Forrest. Aussi les inventeurs ont suivi l'exemple de Siemens et Halske. Disons deux mots de leurs brevets.

*Eltonhead* (1) a proposé de prendre des anodes de plomb et des cathodes en mercure.

*Kieth* (2) a prétendu obtenir un meilleur rendement en faisant la lixiviation avec une solution de cyanure double de mercure et de potassium et en prenant comme cathodes des plaques de cuivre amalgamées. Les solutions doivent décrire autour des cathodes des lignes sinueuses de bas en haut et de haut en bas. On ne sait pas quel est le résultat de ces complications.

*Pelatan et Clerici* (3) prennent des anodes en zinc qui servent d'agitateurs et des plaques de cuivre amalgamées placées au fond du vase comme cathodes.

*Gaze* (4) électrolyse des solutions d'or obtenues en traitant le minerai par le chlorure de brome obtenu lui aussi électrolytiquement.

L'*Actien gesellschaft Nordeutsche Affinerie* (5) trouve avantageux d'élec-

(1) *Electrotechnische Anzeiger*, 1895, p. 125.
(2) *Electrician* (Londres), XXXIV, 1895, n° 637.
(3) Brevet américain n° 528023, 23 octobre 1894.
(4) *Engin. and min. Journ.*, LIX, 1895, 442.
(5) Brevet français n° 255510, 13 avril-22 juillet 1896.

trolyser des solutions chaudes de chlorure d'or acidulées par de l'acide chlorhydrique.

*Andreoli* (1) prend comme anode du plomb recouvert de peroxyde de plomb et comme cathode une plaque de fer. Pour retirer l'or de la cathode, il la plonge dans un bain de plomb fondu à qui elle cède son or après une minute d'immersion. L'électrolyte est une solution de cyanure de potassium.

*Baxérès-Torrès* (2) électrolyse des solutions d'or sous la forme de chlorure, de bromure, de cyanure et même d'iodure et de fluorure (3).

*Butters* (4) traite les slimes par la méthode de cyanuration, mais il fait subir à la solution très diluée qu'il en soutire une électrolyse caractérisée par un ampérage très faible : $0^{amp},005$ par décimètre carré. Il emploie un appareil spécial pour extraire le liquide clair des slimes. L'électrolyse est faite dans les cuves du système Siemens.

On a proposé de traiter les slimes par un courant d'air qui transforme tout le fer en peroxyde et de maintenir l'aération pendant la cyanuration.

*Cowper-Coles* (5) emploie une cathode en aluminium. L'or se détache bien par suite de l'oxydation rapide de l'aluminium.

*E. Wohlwill* (6) a étudié avec soin la précipitation électrolytique de l'or et il prétend que la réaction $3\,AuCl = AuCl^3 + Au^3$ peut se produire dans le bain électrolytique, ce qui expliquerait pourquoi la quantité de métal déposé par ampère-heure peut varier. Cette réaction, qui a l'inconvénient de laisser de l'or dans les boues, peut être évitée si l'on augmente la densité du courant, ce qui nécessite d'ajouter un peu plus d'acide chlorhydrique dans le bain. Il est bon d'opérer à 75-80° C.

Je ne fais que rappeler l'existence des publications de *Joseph-Wilson Swan* (7), qui prétend que le procédé Siemens n'est pas plus avantageux que celui de la précipitation par le zinc lorsqu'il est pratiqué avec tous ses perfectionnements, et de la compagnie *Illinois Reduction* (8) qui ne me semble pas apporter d'idée nouvelle.

Enfin disons, pour terminer, que C.-A. Münster, de Christiania, a proposé de retirer l'or et l'argent de la mer par électrolyse.

**Applications de l'or.** — L'or pur est mou et, sauf sous la forme de feuilles minces utilisées à la peinture et à la décoration de la porcelaine, il ne peut pas être employé.

C'est donc à l'état d'alliages soit avec l'argent ou avec le cuivre ou avec les deux réunis qu'il a été introduit dans les arts.

Sa grande application est celle de la fabrication des monnaies.

En France, la monnaie d'or est au titre $\frac{900}{1\,000}$ (convention du 23 décembre 1865 :

(1) *The journ. of the Soc. of chem. Ind.*, 1897, p. 96.
(2) Brevet français n° 262704, 31 décembre 1896-6 avril 1897.
(3) *Journ. chem. and metallurg. Soc. of South-Africa*, I, p. 5.
(4) *Trans. Inst. mining and metallurgy*, avril 1898.
(5) Procédé de W.-A. Aldecott à Johannesburg.
(6) *Zeit. für Elect.*, IV [16] [17] [18], 379-385 ; 402-409 ; 421-423.
(7) *Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, XX, p. 663.
(8) Brevet américain n° 649962, 17 février 1899-22 mai 1900.

il en est de même pour l'Allemagne. En Autriche, le titre est de $\frac{896}{1\,000}$ pour les ducats et de $\frac{900}{1\,000}$ pour les pièces de 10 et de 20 couronnes.

En Angleterre, le titre légal est $\frac{916{,}66}{1\,000}$. Le même titre est employé au Brésil.

Sauf ces exceptions, les autres pays, États-Unis, Pérou, Chili, Russie, ont adopté le titre de la convention du 23 décembre 1865 (1).

Les bijoux d'or sont, en France, au titre de $\frac{920}{1\,000}$ ou de $\frac{840}{1\,000}$ ou de $\frac{750}{1\,000}$. Depuis 1884, on a créé le titre de $\frac{583}{1\,000}$ pour les boîtes de montre destinées à l'exportation.

Les alliages d'or et de cuivre se ternissent à l'air à cause de l'oxydation du cuivre. On les rend brillants en les plongeant dans une eau ammoniacale.

En bijouterie, on appelle *mise en couleur* une opération qui consiste à détruire à la surface de l'alliage or-cuivre, le cuivre par l'action d'un liquide formé de 2 parties d'azotate de potasse mêlé de 1 partie de sel marin et de 1 partie d'alun. Ce mélange est dissous dans une quantité d'eau variable. On remplace quelquefois l'alun par de l'acide chlorhydrique. On fait bouillir l'objet avec le liquide. Lorsqu'on emploie la première formule, le liquide dissout superficiellement le cuivre et laisse la belle couleur de l'or ; lorsqu'on préfère le mélange renfermant de l'acide chlorhydrique, on admet qu'un peu de l'or est dissous par le chlore dégagé et puis reprécipité sous la forme d'une mince pellicule. On peut évidemment remplacer ce traitement par le dépôt galvanique d'or à la surface de l'alliage.

Lorsque l'on prépare des alliages très riches en argent, on s'aperçoit qu'ils se liquatent et que la partie la plus dense de l'alliage maintenu en fusion est formée de 1 partie d'or pour 5 parties d'argent, tandis que la partie supérieure est plus pauvre en or. Les alliages d'or et de platine donnent aussi lieu à des phénomènes de liquation (2).

L'orfèvrerie emploie divers alliages dont la composition est indiquée dans le tableau ci-joint (3) :

| ALLIAGES. | COMPOSITION EN MILLIÈMES. | | |
|---|---|---|---|
| | Or. | Argent. | Cuivre rosette. |
| Or vert | 750 | 250 | » |
| Or feuille-morte | 700 | 300 | » |
| Or vert d'eau | 600 | 400 | » |
| Or rose | 700 | 200 | 50 |
| Or anglais... Or jaune | 750 | 125 | 125 |
| Or anglais... Or blanc | 750 | 150 | 100 |
| Or anglais... Or plus blanc | 750 | 170 | 80 |
| Or anglais... Or très blanc | 750 | 190 | 60 |

(1) FISCHER, WAGNER et GAUTIER, *loc. cit.*, I, 425.
(2) EDWARD MATHEY, *Chem. News.*, 1890, n° 1580.
(3) KNAB. *loc. cit.*, p. 385.

*M. Berthelot* (1) a étudié récemment des alliages d'or et d'argent provenant de tombeaux égyptiens et pour la plupart datant de la XI$^e$ ou XII$^e$ dynastie découverts à Bescheh. Ces alliages renfermaient l'un 92,7 p. 100 d'or et 4,9 p. 100 d'argent et 2,4 p. 100 d'autres substances; un autre, 14,94 p. 100 d'or, 74,52 d'argent et 10,54 p. 100 de platine et d'autres éléments; enfin, d'autres paquets de feuilles métalliques étaient composés de 71,3 à 80,1 d'or pour 20,2 à 20,9 d'argent, etc. On voit donc que les anciens fabriquaient des alliages d'or à des titres très divers, mais se rapprochant de $\frac{800}{1\,000}$.

*Ad. Carnot* (2) a analysé de superbes échantillons de tellurures d'or naturels fournis par la commission de l'Australie occidentale à l'Exposition de 1900. Ils provenaient surtout de la Kalgoorlie, à l'est de la Western-Australia. Le premier avait pour formule $(Au, Ag)Te^2$, identique à celle de la sylvanite d'Offenbanya; le second était une espèce nouvelle, la coolgardite, de formule $(Au, Ag, Hg)^2Te^3$; le troisième était de la petzite $(Au, Ag, Hg)^2Te$; le quatrième était une sylvanite, un peu riche en or et renfermant de petites quantités de cuivre, que l'on nomme *calavérite*; le cinquième était une coolgardite plus riche en or et plus pauvre en argent que le second alliage.

Il est facile d'extraire l'or de ses alliages

*Et. Hes* (3), à Denver (Colon), chauffe les déchets de cuivre aurifères provenant de l'affinage des métaux précieux avec du sulfure de fer et un fondant convenable, au feu de forge. Il obtient un sulfure double de fer et de cuivre fusible d'où l'or se sépare presque pur.

*E. Priwoznik* (4) sépare industriellement l'or du platine en traitant l'alliage par une eau régale formée de 100 volumes d'acide chlorhydrique concentré et de 43 volumes d'acide nitrique également concentré, le tout mêlé avec 143 volumes d'eau. L'or se dissout, le platine demeure inattaqué.

**Essai des minerais et des alliages d'or.** — Pour rechercher l'or dans les minerais, *Ohly* (5) indique une méthode simple fondée sur deux essais rapides: 1° 100 grammes de minerai pulvérisé sont versés dans une bouteille. On y ajoute 100 grammes de teinture d'iode et on laisse le contact s'établir en agitant fréquemment pendant une heure. On fait ensuite reposer, puis on introduit dans la solution claire une bande de papier filtre. On la retire, on la laisse sécher, puis on la plonge de nouveau dans le liquide, on la laisse sécher et on recommence six fois la même série d'opérations de manière à saturer le papier. Finalement, on le brûle, et, s'il y a de l'or, la cendre obtenue sera rouge et cette coloration disparaîtra avec une goutte d'eau de brome.

2° 100 grammes de minerai sont traités par un poids égal d'eau de brome. Après une heure de contact avec agitation, on filtre et on ajoute du chlorure stanneux. La formation de pourpre de Cassius sera révélatrice de la présence de l'or.

*W. Buddëus* (6) dose l'or et l'argent dans les pyrites en broyant finement

(1) *C. R. Acad. des Sc.*, séance du 3 juin 1901.
(2) *C. R. Acad. des Sc.*, séance du 3 juin 1901.
(3) Brevet américain n° 484021, 11 octobre 1892.
(4) *Œsterr. Zeits. f. Berg.-u.-Huttenwesen*, 1899, 356.
(5) *The Engin. and min. Journ.*, 1899, p. 499.
(6) *Chem. Zeit.*, 1900, 24, 922, 923.

la matière à analyser, la grillant et la traitant par un mélange à parties égales d'acide chlorhydrique et d'eau.

Le sel de fer se dissout. On dilue, on filtre, et on lave le résidu à l'eau. Ce résidu est alors chauffé dans un creuset de Hesse avec du plomb et un peu de borax. On coupelle ensuite le plomb et on sépare l'or et l'argent par les méthodes ordinaires. Ce procédé serait très exact (1).

*Or potable.* — *H.-A. Richardson* (2), à Lowell Man, a imaginé un procédé de préparation d'or potable. Il verse goutte à goutte une solution faible de chlorure d'or dans une solution de miel portée à l'ébullition. On obtient ainsi une liqueur de couleur pourpre qui renferme de l'or en suspension qui ne se dépose pas.

*Ditte* (3) a obtenu de l'or cristallisé par voie humide en traitant du sulfure d'or noir insoluble en excès par du monosulfure de sodium.

(1) Pour l'essai des alliages de l'or, voy. FLEURENT, *loc cit.*, 178-182, et KNAB, *loc. cit.*, 383.
(2) Brevet américain n° 674361, 11 mars 1899-14 mai 1901.
(3) *C. R. Acad. des Sc.*, séance du 11 février 1895.

# ARSENIC As = 75,0

**État naturel.** — On trouve dans la nature l'arsenic à l'état natif en cristaux rhomboédriques ou en masses bacillaires et fibreuses; il accompagne souvent, dans les gîtes métallifères, le sulfure d'argent ou l'oxyde d'étain.

Il est mélangé alors avec le fer, l'argent, l'or et le bismuth, quelquefois avec le plomb (Harz) ou avec l'antimoine (Hongrie).

L'arsenic natif a été trouvé en France, à Sainte-Marie-aux-Mines (Vosges et à Allemont; en Bohême, à Joachimstal; en Saxe, à Freyberg; en Angleterre, dans le pays de Cornouailles; en Sibérie, dans la mine d'argent de Smeof.

Le plus souvent, dans la nature, l'arsenic est combiné au soufre comme dans le réalgar $As^2S^2$ ou dans l'orpiment $As^2S^3$, ou bien au soufre et à un métal comme dans le mispickel FeAsS, ou la cobaltine CoAsS, ou la disomose NiAsS; enfin, l'arsenic peut être combiné avec un métal sans être associé au soufre, comme dans la smaltine $CoAs^2$ ou la nickéline $NiAs^2$.

L'arsenic a été signalé dans certaines pyrites de fer et dans les eaux minérales de Vichy, du Mont-Dore, de la Bourboule et de Plombières, auxquelles il donne certaines propriétés thérapeutiques. On a découvert aussi des arséniates et des arsénites dans les eaux de Haurma-Kouty (Algérie) et de Bou-Chater (Tunisie) (1).

L'arsénolithe est de l'acide arsénieux impur trouvé dans la Bohême et la Saxe en octaèdres réguliers.

L'arsenglanz renferme du bismuth.

Le réalgar et l'orpiment ont été rencontrés en général dans des terrains volcaniques. Aussi est-ce au Pérou, à la Guadeloupe, au Vésuve, à l'Etna, dans l'île japonaise de Ximo et dans certaines localités de la France centrale, de l'Espagne, de la Saxe, de la Silésie, de la Hongrie, de la Perse et de la Chine que le réalgar a surtout été signalé. Le plus estimé serait celui de la Perse et de la Chine.

Le réalgar est clinorhombique et de couleur rouge plus ou moins foncé; il est complètement volatil.

L'orpiment est orthorhombique; il se présente en lames d'un jaune d'or fusibles et volatiles.

Le mispickel est le minerai d'arsenic exploité en France. Il est orthorhombique et présente des cristaux mâclés d'un beau blanc d'argent. L'action de

(1) L'arsenic existe à l'état de traces dans le thymus, le cerveau, la peau. La glande thyroïde en contient $\frac{1}{127000}$ en poids (A. Gautier).

la chaleur le transforme d'abord partiellement en sulfure d'arsenic, puis en arsenic métallique. Le résidu fixe est du sulfure de fer. C'est sur cette propriété qu'est fondé le procédé industriel qui a pour but de retirer l'arsenic du mispickel.

Les deux centres d'exploitation des minerais d'arsenic sont en France :

1° La concession Baubertie, à Anzat-le-Luguet, au Puy-de-Dôme ;

2° La concession des Espeluches, à Saint-Martin d'Ollières et à Saint-Hilaire (Haute-Loire).

La production annuelle de l'arsenic est : 1 000 tonnes, dont 150 sont extraites en France.

Historique. — Les sulfures d'arsenic étaient connus des anciens : Aristote et Dioscoride en parlent.

Les premiers alchimistes l'appelaient le *poison des métaux*. Geber, au VIII^e^ siècle, l'a étudié ; Albert-le-Grand extrayait déjà l'arsenic de ses sulfures.

C'est en traitant un sulfure d'arsenic par la chaux ou l'acide arsénieux par le charbon qu'en 1649 Schrader le préparait.

Il fut classé parmi les métaux par Brandt et Macquer, et ses propriétés physiologiques connues des Chinois ont eu pour conséquence leur habitude de façonner le réalgar en petites tasses à thé utilisées pour donner des infusions aux malades atteints de fièvre intermittente.

C'est Berzelius qui a le premier étudié les combinaisons de l'arsenic d'une manière exacte et détaillée (v. Knab, *loc. cit.*).

**Métallurgie ou extraction de l'arsenic.** — On chauffe le minerai (le mispickel) dans des cylindres en terre réfractaire horizontaux mis en communication avec des tuyaux de tôle dans lesquels l'arsenic se condense.

En Silésie, à Reichenstein, les fourneaux contiennent vingt-six cylindres ayant 0^m^,73 de longueur sur 0^m^,13 de diamètre. La charge de ces vingt-six cylindres ne dépasse pas 250 kilos. On chauffe dix heures. On obtient ainsi 50 kilogr. d'arsenic, soit 20 p. 100 du poids du minerai.

Si l'on grille cet arsenic, on le transforme en anhydride arsénieux et son poids s'accroît à peu près de moitié, soit près de 30 p. 100 du poids du minerai.

En Espagne, à Ribas, les fourneaux renferment vingt-deux cylindres mesurant 0^m^,71 de longueur sur 0^m^,18 de diamètre. La charge totale atteint 400 kilos et même 475 kilos. Le temps de chauffe est de neuf heures ; on emploie la houille et la tourbe comme combustible.

On fabrique l'arsenic par un procédé différent à la mine de Devon Great Consols en Angleterre.

Le minerai contient 12,5 à 14 p. 100 d'arsenic et 25 à 30 p. 100 de fer ; le reste est constitué par des matières terreuses.

Le minerai est broyé, puis trié à la main. Après lavage dans des bacs à pistons, la matière riche est envoyée au premier four où elle est calcinée avec du charbon de basse qualité. Le produit obtenu, désigné sous le nom de *suie d'arsenic*, n'est qu'un mélange d'arsenic et de poussière de charbon ; il a une teinte grisâtre. Cette suie d'arsenic est recueillie dans la chambre de conden-

sation qui fait suite au four; on l'envoie dans un deuxième four pour être purifiée. Ce deuxième four est constitué par un tambour rotatif en fer traversé par les flammes d'un foyer d'anthracite placé à l'une de ses extrémités. L'arsenic se volatilise et se sublime dans une chambre de condensation ou on le recueille (1).

**Propriétés physiques et chimiques.** — L'arsenic est un corps solide, gris, d'aspect métallique, cristallisable en rhomboèdres. Sa densité est égale à 5,75.

Il se ternit à l'air. On peut le conserver sous l'eau qu'il ne décompose qu'à l'ébullition avec production d'hydrogène arsénié et d'acide arsénieux (2).

Il se sublime vers 400° et se dépose cristallisé sur les parois de la cornue dont la température est de 360°.

Il ne fond pas lorsqu'on le chauffe sous la pression de 760 millimètres; mais on peut l'obtenir liquide si on le chauffe en tube scellé. On agit prudemment en protégeant le tube de verre qui le contient par un tube d'acier. Le liquide obtenu est transparent.

L'arsenic brûle à l'air lorsqu'on le chauffe et donne une flamme bleue si la combustion a lieu dans l'oxygène. Dans l'oxygène raréfié il devient phosphorescent.

Il est à remarquer que sa combustion dans l'air et même dans l'oxygène donne de l'anhydride arsénieux au lieu que celle du phosphore donne de l'anhydride phosphorique (3). On a, en effet :

$$2\,As + 3\,O = As^2O^3 \text{ sol.} + 156^{cal},4$$

A froid, il donne avec le chlore :

$$As + 3\,Cl = AsCl^3 \text{ liq.} + 71^{cal},5$$

Il se combine plus vivement avec le fluor.

Il se combine à chaud avec le soufre.

Nous verrons que l'arsenic chauffé avec l'acide nitrique, et mieux avec une eau régale faible en acide chlorhydrique, se transforme en acide arsénique $As^2O^5,3\,H^2O$.

L'azotate de potasse, au rouge, donne avec l'arsenic de l'arséniate de potasse que les réducteurs peuvent transformer en un mélange d'arséniure et d'arsénite alcalin capable de dégager de l'hydrogène arsénié en présence de l'eau; et l'on sait combien ce gaz est délétère. On doit donc éviter sa production.

L'arsenic se combine avec un grand nombre de métaux (4). Avec le zinc et le platine en mousse, la combinaison a lieu avec incandescence. Le sodium donne une combinaison de formule $AsNa^3$. La vapeur d'arsenic entraînée par un courant d'hydrogène sur du platine chauffé au rouge donne un arséniure de formule $PtAs^2$ cristallisé en cubo-octaèdres, identique à un minéral de même formule trouvé au Canada.

(1) *Mining and scientific Press; Mon. Sc.*, 1895.
(2) Cross et Higgin, *D. Chem. G.*, 16, 1198.
(3) L. Troost, *Traité élémentaire de Chimie*, 13e édition, p. 275.
(4) A. Ditte, *Introduction à l'étude des métaux*, p. 299.

Le fer, le plomb, l'étain, l'or se combinent aussi à l'arsenic. Spring a préparé des arséniures en comprimant sous une pression de 6500 atmosphères des mélanges d'arsenic et de divers métaux (1).

Les propriétés d'un métal uni à une très faible proportion d'arsenic sont très différentes de celles du métal pur. Le cuivre devient plus blanc, plus dur, plus apte à prendre un beau poli; le plomb peut prendre la forme de gouttes sphériques, ce qui est utilisé dans la fabrication des plombs de chasse.

**États allotropiques.** — Nous avons vu que l'arsenic qui se condense vers 360° est cristallisé et que sa densité est égale à 5,7. Si l'on recueille celui qui s'est déposé dans les parties plus froides de l'appareil, on trouve qu'il est amorphe et que sa densité est de 4,7. Si on le chauffe à 360°, il se transforme dans la variété cristallisée de densité 5,7.

Engel a montré que l'arsenic précipité d'une solution d'acide arsénieux par le chlorure stanneux ou par l'électrolyse est amorphe, que sa densité est de 4,7, qu'il commence à se sublimer dans le vide à 260°, qu'il se transforme à 310° en arsenic cristallisé, volatil seulement à 360°.

Geuther aurait obtenu un autre arsenic amorphe de densité 3,7 en réduisant le chlorure d'arsenic par le trichlorure de phosphore qui devient alors pentachlorure.

L'arsenic amorphe d'Engel serait l'analogue du phosphore blanc, l'arsenic cristallisé correspondant au phosphore rouge avec lequel il est isomorphe (2).

La densité de vapeur de l'arsenic correspond à la formule $As^2$ aux températures très élevées de 1714° et 1736° (3). Au rouge jusqu'à 860°, Deville et Troost ont trouvé qu'elle correspondait à la formule $As^4$, ce qui rapprochait l'arsenic du phosphore en l'éloignant de l'azote.

## COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'OXYGÈNE

**Préparation de l'acide arsénieux.** — L'acide arsénieux est le produit principal du grillage du mispickel et le produit accessoire du grillage des minerais de nickel et de cobalt.

L'opération est faite dans des fours à moufles dans lesquels les gaz de la combustion ne se mêlent pas au produit distillé, si l'on veut obtenir un produit pur, ce qui est le cas le plus fréquent. Si on veut une bonne utilisation de la chaleur, on grille dans des fours où les gaz passent sur le produit à distiller.

A Reichenstein, la sole du moufle a $3^m,45$ sur $2^m,20$. On a construit, il y a une douzaine d'années environ, des moufles en fer de $2^m,30$ de longueur sur $0^m,50$ de largeur et $0^m,35$ de hauteur. Les résultats ont été bons.

Dans les moufles contenant 400 à 500 kilogr. de minerai, la charge est répandue sur une hauteur de 50 à 100 millimètres.

(1) Les métaux unis ainsi à l'arsenic étaient le zinc, le cadmium, l'étain, le plomb, le cuivre et l'argent (*D. Chem. G.*, 16, 326).

(2) Engel, *C. R.*, 96, 497.

(3) H. Biltz et V. Meyer, *D. Chem. G.*, 22, 726.

On chauffe pendant douze heures en employant un poids de houille représentant 7 p. 100 du poids du minerai. Les vapeurs de l'acide arsénieux se condensent dans des chambres disposées en étages.

La partie déposée dans les chambres les plus éloignées renferme le produit le plus pur. Il peut être vendu tel qu'il est produit. Le reste doit être purifié. Pour cela on le sublime dans des vases de fonte garnis de graphite, surmontés de cylindres courts en fonte ou en tôle qui servent de condensateur et qui portent à leur partie supérieure un chapiteau muni d'un tube de dégagement communiquant avec des chambres de condensation pour les parties les plus volatiles.

C'est sur les parois des cylindres que se trouve l'acide arsénieux vitreux.

L'impureté qui reste comme résidu fixe est de l'oxyde d'antimoine.

La chaudière en fonte doublée de graphite a $0^m,55$ de diamètre et $0^m,75$ de profondeur. Les cylindres de fonte mesurent chacun $0^m,40$ de hauteur. On les lute avec soin. La chaudière peut servir cinquante fois. On y introduit, à chaque opération, 225 kilos d'acide arsénieux brut qui donnent $94^{kg},5$ d'acide vitreux. La dépense est de 50 kilogr. de charbon pour 100 kilogr. d'acide brut traité.

**Préparation de l'acide arsénique.** — On oxyde l'arsenic ou l'acide arsénieux par une eau régale peu riche en acide chlorhydrique.

Kopp prend un récipient de 1 500 litres de capacité et y introduit 400 kilogr. d'acide arsénieux sur lequel il verse lentement 300 kilogr. d'acide nitrique de densité 1,35. Des vapeurs nitreuses se forment. Il importe de ne pas laisser perdre l'azote qu'elles contiennent. On les fait donc passer dans des tuyaux de grès remplis de coke arrosé constamment d'acide azotique faible. On régénère ainsi un acide de densité égale à 1,15 ou à 1,18 représentant les deux tiers de la quantité d'acide employée.

On soutire l'acide arsénique formé à l'aide d'un siphon de plomb. Il est sirupeux comme l'acide sulfurique. On ajoute $\frac{1}{1500}$ du poids de cette liqueur en acide nitrique concentré, dans le but de transformer les petites quantités d'acide arsénieux qu'il pourrait contenir en acide arsénique. Cette addition se fait lorsque le liquide est encore tiède.

La masse est alors abandonnée à une température ne dépassant pas 15° autant que possible. On a des cristaux se présentant sous la forme de longs prismes ou de tables rhomboïdales renfermant 24 p. 100 d'eau.

**Propriétés de l'acide arsénieux.** — On admet l'existence au sein de l'eau d'un acide arsénieux bibasique $AsOH(OH)^2$ correspondant à l'acide phosphoreux $POH(OH)^2$ parce que l'on a pu obtenir des arsénites neutres et des arsénites acides, mais le produit vendu dans l'industrie sous le nom d'arsenic blanc ou de farine d'arsenic ou de fleurs d'arsenic est de l'anhydride $As^2O^3$. Ce composé, qui est transparent, vitreux, lorsqu'il a été récemment préparé, devient opaque avec le temps, la transformation se faisant de la surface vers le centre du fragment considéré. On dit qu'il devient porcelanique ou porcelané. Cela tient à la formation de cristaux microscopiques formés d'octaèdres

réguliers qui sont la modification stable de ce produit à la température ordinaire. Au-dessus de 250°, l'anhydride arsénieux prend la forme de prismes orthorhombiques (Wöhler).

Il se volatilise sans fondre au rouge sombre, à moins d'être chauffé en tube scellé. La densité de sa vapeur correspond à la formule $As^4O^6$ ; elle est 13,84.

La densité de l'anhydride vitreux est égale à 3,738, et il se dissout dans vingt-cinq fois son poids d'eau à 13°. La densité de l'anhydride porcelanique est de 3,69 et il exige quatre-vingts fois son poids d'eau pour se dissoudre à 13°.

L'acide chlorhydrique dissout plus facilement l'anhydride vitreux que le porcelanique ou octaédrique ; aussi, si on laisse la solution chlorhydrique bouillante d'anhydride vitreux s'évaporer, il se dépose de l'anhydride octaédrique et le phénomène est accompagné d'une quantité de chaleur suffisante pour produire une vive lumière.

Chauffé sur un métal, l'anhydride arsénieux se volatilise sans odeur ; sur le charbon, il se volatilise en donnant une odeur alliacée due à un commencement de réduction ; chauffé, après avoir été mélangé avec du charbon, il est réduit en arsenic qui se volatilise et en acide carbonique qui se dégage. L'hydrogène le réduit et se combine à l'arsenic mis en liberté pour donner naissance à de l'hydrogène arsénié. Il est bon de remarquer que la combinaison de l'arsenic avec l'hydrogène est endothermique ; elle se fait avec une absorption de $44^{cal},2$ (Ogier) et n'a lieu qu'à cause de la quantité considérable de chaleur dégagée par la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène de l'anhydride arsénieux.

C'est à cause de cette propriété de l'hydrogène de fournir de l'hydrogène arsénié avec l'anhydride ou avec l'acide arsénieux qu'on a pu fonder la méthode si simple qui permet de déceler des traces d'arsenic.

Une propriété qui nous intéresse encore est celle de l'acide arsénieux en solution chlorhydrique étendue, de se transformer en orpiment sous l'influence de l'hydrogène sulfuré. Cette réaction sert à doser l'arsenic dans une solution contenant cet élément à l'état d'acide arsénieux ou d'arsénite soluble.

**Propriétés de l'acide arsénique.** — On peut isoler l'anhydride et l'acide ou mieux les acides arséniques. L'anhydride $As^2O^5$ est un solide blanc. Il se produit lorsqu'on chauffe à 180° l'acide produit comme il a été dit plus haut, et est encore stable à 400°. Au rouge, il perd de l'oxygène et se transforme en anhydride arsénieux. Comme ce dernier, il est réduit par le charbon et par l'hydrogène.

Les seuls hydrates connus sont $(AsO^4H^3)^2H^2O$ et $As^4O^{13}H^{16}$. Les hydrates $AsO^4H^3$, $As^2O^7H^4$ et $AsO^3H$ décrits par Kopp n'ont pas pu être obtenus (1) (V. Auger).

**Préparation de l'acide glycéro-arsénique.** — Pagel (2) a décrit un glycéro-arséniate de chaux qui serait d'une grande stabilité d'après lui, car il

(1) V. Auger, *C. R. Acad. d. Sc.*, CXXXIV, 1061.
(2) Pagel, *Journ. pharm. chim.*, 6e série, XIII, 449.

résisterait à l'action du molybdate d'ammoniaque à chaud et en solution acide et ne donnerait pas de sulfure d'arsenic par l'action de l'hydrogène sulfuré. Mais Auger (1) a repris le travail de Pagel et a démontré que si la combinaison de l'acide arsénique avec la glycérine se fait facilement, le produit obtenu ne peut pas exister en solution par suite de l'hydrolyse qui se produit immédiatement. Ces faits sont intéressants, parce qu'ils montrent qu'il n'y a pas à penser à introduire les glycéro-arséniates dans la thérapeutique, leur saponification au contact des liquides stomacaux étant instantanée.

**Recherche analytique de l'arsenic.** — La recherche de l'arsenic présente un intérêt très grand en raison des propriétés si actives de quantités très faibles des composés de l'arsenic sur l'organisme humain. Il importe de savoir le déceler même lorsque sa quantité n'est que de quelques millièmes de milligramme. C'est d'ailleurs parce qu'il a pu le reconnaître lorsqu'il n'existe qu'à l'état de traces, que G. Bertrand (2) a pu, après A. Gautier (3), affirmer la présence de ce métalloïde dans certaines parties du corps de l'homme, et montrer depuis que tous les animaux vertébrés ou non, terrestres ou marins, en renferment dans leurs tissus (4). Je décrirai en quelques mots les précautions indiquées par M. Bertrand pour atteindre ce résultat (5).

Tout d'abord, l'arsenic doit être rassemblé dans un très petit volume de liquide. Il faut s'arranger pour que, à la fin de l'opération, il n'y ait pas plus de 30 à 60 centimètres cubes de liquide dans l'appareil producteur d'hydrogène. Ce n'est que par exception que le volume peut être deux fois plus grand. Il faut ensuite débarrasser l'appareil de toute trace d'oxygène; sans cela, une partie ou la totalité de l'arsenic mis en liberté s'oxyde et passe à l'état d'acide arsénieux, beaucoup plus difficile à apercevoir. On atteint aisément ce but en purgeant l'appareil une fois monté et garni de zinc, avec un bon courant de gaz carbonique pur (celui des bouteilles d'acide carbonique liquide est suffisant, bien qu'il contienne 0,08 p. 100 d'oxygène).

Quand l'appareil est bien purgé d'air, on verse sur le zinc une ou deux gouttes de solution de chlorure de platine diluées dans 10 centimètres cubes environ d'acide sulfurique au cinquième, et l'on attend une dizaine de minutes avant d'introduire le liquide arsenical.

Comme tubes à analyse, il faut prendre des tubes de verre de petit diamètre et très finement étirés. Si l'on recherche, par exemple, des quantités notablement inférieures à $\frac{1}{100}$ de milligramme, il est bon de prendre des tubes n'ayant pas plus de 1 millimètre de diamètre intérieur.

Après avoir été bien lavés à l'acide sulfurique chaud ou à l'eau régale, puis à l'eau, à l'alcool et à l'éther, on les dessèche complètement, on les coupe d'une longueur telle que l'extrémité soit à 10 ou 15 centimètres de l'endroit où se formera l'anneau; enfin, on étire cette extrémité très finement

(1) V. Auger, *C. R. Acad. des Sc.*, CXXXIV, 238.
(2) G. Bertrand, *C. R. Acad. des Sc.*, CXXXIV, 1434.
(3) A. Gautier, *C. R. Acad. des Sc.*, CXXIV, 1899, p. 929; CXXX, 1900, p. 284, et CXXXI, 1900, p. 361.
(4) G. Bertrand, *C. R. Acad. des Sc.*, CXXXV, 809.
(5) G. Bertrand, *Bull. Soc. chim.* (3), XVIII, 851.

sur plusieurs centimètres, pour éviter la diffusion de l'air dans leur intérieur pendant l'opération. Faute de ce soin, des enduits très faibles d'arsenic deviennent invisibles en s'oxydant au fur et à mesure de leur production.

Il n'est pas nécessaire de chauffer le tube à analyse à une température plus élevée que le rouge naissant, ni même sur une grande longueur. Une petite rampe de 20 centimètres de longueur est très commode.

Il est utile de dessécher le courant gazeux, au sortir du flacon, en le faisant passer à travers une colonne d'ouate préalablement chauffée à + 110° — 120°.

La cellulose ainsi déshydratée retient énergiquement la vapeur d'eau sans agir sur la composition du gaz.

Enfin, pour éviter l'étalement de l'enduit arsenical sur une trop grande surface du tube à analyse, ce qui arrive aisément avec les tubes capillaires à parois épaisses, il est bon de favoriser la condensation immédiate des vapeurs arsenicales en entourant le tube, en un point convenablement choisi, d'un petit réfrigérant.

Celui-ci se compose tout simplement d'une bande de papier à filtrer de 4 à 5 millimètres de largeur; cette bande fait plusieurs fois le tour du tube et reçoit de l'eau, goutte à goutte, d'un petit réservoir placé au-dessus.

L'excès d'eau s'écoule par l'extrémité libre de la bande qui pend sur une longueur de 1 à 2 centimètres. L'enduit d'arsenic, rassemblé ainsi sur un très petit espace, ne risque plus d'échapper à l'observation. Avec des quantités de métalloïde supérieures au $\frac{1}{100}$ de milligramme et des tubes à paroi mince, l'usage du petit réfrigérant n'est plus nécessaire.

On comprend qu'avec un procédé de recherche aussi délicat, il soit très difficile de trouver des réactifs exempts d'arsenic. Cela est vrai surtout pour l'acide nitrique. Le plus pur que l'on puisse se procurer dans le commerce, et qui avait été préparé spécialement, contenait encore près de $\frac{1}{300}$ de milligramme de métalloïde par kilogramme. Il fut impossible de le débarrasser plus complètement par une série de distillations simples dans une cornue de verre.

C'est seulement par trois distillations, en présence chaque fois d'un dixième de son poids d'acide sulfurique pur, qu'on peut abaisser cette teneur à moins de $\frac{1}{600\,000\,000}$.

On doit se préoccuper aussi de la destruction des matières organiques.

Au lieu d'acide nitrique seul, pour conduire l'attaque, on a trouvé préférable d'employer un mélange de 10 parties d'acide nitrique avec 1 d'acide sulfurique. Ce mélange pénètre mieux la masse charbonneuse et, n'étant pas aussi volatil que l'acide nitrique, il permet, vers la fin de l'attaque, de laver plus facilement les parois chaudes de la capsule.

Pour déceler des traces d'arsenic aussi minimes que celles indiquées plus haut, il ne faut introduire dans l'appareil de Marsh que des produits bien attaqués, exempts des matières organiques.

*Ad. Carnot* a publié (1) un procédé de dosage de l'arsenic basé sur l'inso-

(1) Ad. Carnot, *C. R. Acad. des Sc.*, séance du 1er juillet 1895.

lubilité de l'arséniate de bismuth dans l'acide azotique étendu. Ce procédé est applicable au dosage de faibles quantités d'arsenic.

L'arsenic est d'abord précipité à l'état de sulfure, puis le précipité est recueilli et dissous dans l'eau ammoniacale chaude. Dans la nouvelle solution on verse du nitrate d'argent qui donne du sulfure d'argent et de l'arsénite ou de l'arséniate d'argent ; puis, on chauffe quelques minutes. Alors, on ajoute de l'eau oxygénée ne contenant pas d'autre acide que de l'acide chlorhydrique, afin de transformer tout l'arsenic en acide arsénique. On chauffe de nouveau à 100° pour chasser l'ammoniaque ; il se dépose de l'arséniate d'argent. On acidule par de l'acide azotique et on précipite l'excès de chlore par l'argent.

On sépare par filtration le sulfure et le chlorure d'argent et on verse dans la liqueur une solution nitrique de sous-nitrate de bismuth contenant au moins cinq ou six fois plus de ce réactif qu'il n'y a d'arsenic à doser.

On sature par de l'ammoniaque, on fait bouillir quelques minutes et on laisse déposer le précipité d'hydrate et d'arséniate de bismuth. On décante la liqueur sur un filtre, puis on redissout l'hydrate de bismuth par ébullition avec de l'eau contenant $\frac{1}{15}$ de son volume d'acide azotique à 36°.

L'arséniate qui ne s'est pas dissous est recueilli sur un filtre taré, lavé avec de l'eau contenant la proportion indiquée d'acide nitrique, puis avec de l'eau pure.

On le sèche à 100° et on le pèse.

Le précipité répond à la formule $As^2O^5$, $Bi^2O^3 + H^2O$.

Il renferme 21,067 p. 100 d'arsenic, ou 32,303 d'acide arsénique.

F. Platten (1) a recherché l'arsenic dans le cuivre ; l'arsenic modifie les propriétés mécaniques du cuivre dont il diminue fortement la conductibilité électrique.

Cet auteur a trouvé que la meilleure méthode était celle déjà indiquée par John Clark (2), et qui consiste à distiller de l'acide chlorhydrique mêlé de chlorure de fer et de l'échantillon de cuivre arsenical dont on veut doser l'arsenic.

Les vapeurs chlorhydriques entraînent tout l'arsenic à l'état de chlorure d'arsenic ; elles sont condensées et le liquide qui en résulte est précipité par l'hydrogène sulfuré. Le précipité de sulfure d'arsenic peut être recueilli, lavé, séché, épuisé par le sulfure de carbone et pesé sur filtre taré après avoir été séché à 100°.

F. Platten a observé que lorsque ce précipité est très peu abondant, il est préférable de le faire bouillir pendant une ou deux heures avec 400 ou 500 centimètres cubes d'eau afin de le transformer en acide arsénieux qu'on peut titrer à l'iode, à la condition d'avoir bien chassé tout l'hydrogène sulfuré.

Le procédé de titrage à l'iode est déjà ancien ; il est fondé sur la propriété de l'iode d'opérer rapidement l'oxydation de l'acide arsénieux en solution alcaline.

En solution acide, l'action de l'iode est presque nulle. On emploie une solution d'iodure ioduré de potassium et on ajoute à la liqueur arsénieuse un peu d'empois d'amidon ; la liqueur iodée versée dans la solution arsénieuse se

(1) F. Platten, *The journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, avril 1894.
(2) J. Clark, *The journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, mai 1877.

décolore instantanément, mais, dès que tout l'acide arsénieux a été transforme en acide arsénique, le plus petit excès d'iode ajouté colore l'empois d'amidon en bleu. Il est essentiel que la solution arsenicale ne contienne pas de composés réducteurs, tels que l'acide sulfureux par exemple.

Il faut toujours titrer sa solution d'iode avant chaque dosage. Cela se fait à l'aide d'une solution aqueuse contenant 10 grammes d'anhydride arsénieux exactement pesé et additionné de bicarbonate de soude par litre.

La quantité d'anhydride arsénieux contenue dans l'essai est alors donnée par un simple calcul de proportions (1).

**Usages de l'arsenic.** — L'arsenic sert surtout en médecine et dans l'art vétérinaire.

On l'a employé pour détruire les insectes; pour cela, on place de l'acide arsénieux au fond d'une assiette dans laquelle on ajoute assez d'eau pour recouvrir l'acide arsénieux.

L'anhydride arsénieux est utilisé dans la verrerie, surtout dans la fabrication du flint-glass.

L'industrie des matières colorantes emploie l'arsenic pour la préparation des verts de Scheele et de Schweinfurt.

Sous la forme métallique l'arsenic n'est guère employé que dans les usines où l'on fait du plomb de chasse.

On a donné, pour conserver les animaux empaillés, des préparations arsenicales. Celle de Becœur contient 320 parties de savon blanc, 320 parties d'anhydride arsénieux, 120 parties de carbonate de potasse sec, 40 parties de chaux vive en poudre et 10 parties de camphre. Ce savon dégage continuellement des petites quantités d'hydrogène arsénié.

L'anhydride arsénique sert dans l'impression des toiles peintes comme oxydant pour faire des enlevages, etc...

Les applications à la médecine sont les plus intéressantes. Il convient d'y revenir avec quelques détails.

Les formes sous lesquelles la pharmacie emploie l'arsenic sont celles de l'anhydride arsénieux en poudre, de l'arsénite de potassium, de l'arsénite de sodium et de l'orpiment, et de combinaisons organiques, cacodylate et arrhénal.

Les préparations arsenicales sont administrées à très petites doses, de 1 à 5 milligrammes à la fois, sans jamais dépasser 10 à 16 milligrammes en vingt-quatre heures, et encore en n'atteignant les doses extrêmes qu'après plusieurs jours d'accoutumance. Les petites doses excitent l'appétit, la circulation du sang, l'activité de la respiration et du système nerveux; elles favorisent la nutrition.

L'usage trop prolongé provoque des nausées, de la diarrhée, de la fièvre, et amènent la cachexie. A dose trop forte, l'arsenic est la cause de l'amaigrissement, de la dégénérescence graisseuse du foie, du cœur, des reins, et quelquefois de la gangrène.

L'arsenic s'élimine par les urines, la salive, la peau et la muqueuse oculaire,

(1) Bunsen, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), XLI, 353.

ce qui explique pourquoi certaines personnes soignées avec des médicaments à base d'arsenic ont quelquefois les paupières rouges.

En thérapeutique, l'arsenic est employé dans les fièvres intermittentes, certaines affections de la peau, les névralgies et la phtisie. On s'en sert comme caustique dans le lupus et le cancer épithélial.

L'anhydride arsénieux s'emploie en granules (granules de Dioscoride). Chaque granule en contient 2 milligrammes. Il ne faut jamais en prendre plus de huit en vingt-quatre heures.

La solution de Boudin est une solution d'anhydride arsénieux dans un litre d'eau. 20 gouttes de cette solution renferment 1 milligramme d'anhydride arsénieux.

L'arsénite de potassium sert à préparer la liqueur de Fowler, qui contient 1 gramme d'anhydride arsénieux, 1 gramme de carbonate de potasse pesé sec et 100 grammes d'eau; 2 gouttes correspondent à 1 milligramme. On en prescrit 2 à 20 gouttes par vingt-quatre heures.

L'arsénite de soude est un médicament connu sous le nom de liqueur de Pearson. Cette liqueur est une solution aqueuse de 1 gramme d'acide arsénieux additionné de son poids de carbonate de soude et de 500 grammes d'eau. C'est une solution à 1 p. 500.

Les poudres du frère Cosme et d'Antoine Dubois sont utilisées pour l'usage externe.

L'orpiment entre dans la composition de poudres épilatoires. Il existe dans la nature, mais on le prépare soit en fondant du soufre avec de l'anhydride arsénieux ou du réalgar, soit en distillant un mélange convenable de pyrite de fer et de fer arsenical. Par voie humide, il prend naissance lorsque l'on précipite une solution chlorhydrique d'acide arsénieux par l'hydrogène sulfuré, ou en décomposant par l'acide sulfurique une solution étendue de sulfo-arséniate de sodium, ou encore en faisant bouillir de l'acide arsénieux et de l'hyposulfite de sodium en présence d'acide chlorhydrique.

# ANTIMOINE Sb = 120

**État naturel.** — L'antimoine est trouvé dans la nature sous la forme d'antimoine natif, ou d'antimoine sulfuré, ou d'antimoine oxydé, ou d'antimoine oxydé et sulfuré, ou encore d'antimoine sulfuré uni à un autre métal. Le sulfure d'antimoine contient souvent de l'arséniure, de telle sorte que de nombreux minéraux renferment de l'antimoine.

Ce sont : la stibine, l'exitèle, la stibicosine, la jamesonite, la zinkénite, la plagionite, etc. Nous ne parlerons que de ceux qui peuvent servir à l'extraction de l'antimoine.

La *stibine*, orthorhombique, dont la formule est $Sb^2S^3$, a l'éclat métallique de plomb ou d'acier; elle existe en masses bacillaires, en aiguilles et en prismes allongés dans la France centrale (1), en Angleterre, en Toscane et au Maroc. Sa densité est de 4,6 ; sa dureté est égale à 2.

On l'a utilisée directement en la mêlant au graphite pour faire des crayons.

C'est un minéral fusible et volatil en tube fermé.

Dans le tube ouvert, elle s'oxyde et donne de l'oxyde d'antimoine $Sb^2O^3$ et de l'antimoniate d'antimoine $Sb^2O^4$ en dégageant du gaz sulfureux.

Elle fond sur le charbon en donnant un enduit blanc ou des globules de métal si l'on ajoute de la soude.

L'*exitèle*, orthorhombique, est de l'oxyde $Sb^2O^3$. C'est un corps blanc jaunâtre, translucide, rarement pur, dont la densité n'est que de 3,7 dans les meilleurs échantillons, mais souvent beaucoup plus forte lorsqu'elle est mêlée d'autres composés et en particulier de sulfure. Sa dureté est de 2,5 à 3.

On trouve ce minéral en France, au Challanches d'Allemont (Isère), en Algérie (province de Constantine), dans l'Europe centrale (Saxe, Bohême, Harz, Hongrie).

Il se sublime dans un tube fermé et fond sur le charbon en donnant un enduit blanc.

L'acide chlorhydrique le dissout.

La *jamesonite*, orthorhombique, qui a pour formule $Sb^2Pb^2S^5$, est un sulfure double d'antimoine et de plomb retenantt oujours de petites quantités de fer (3,6 p. 100), de cuivre (2 p. 100), et de zinc (traces).

On la trouve en masses fibreuses, d'un gris d'acier, de densité égale à 5,56 et quelquefois plus, 5,72 ; sa dureté varie de 2 à 2,5.

Elle renferme souvent de l'argent et parfois de l'or.

(1) Il existe soixante et onze gisements connus d'antimoine sulfuré en France. On l'exploite surtout dans le Cantal, la Haute-Loire et la Corse.

On en trouve en France (Puy-de-Dôme), en Angleterre, en Hongrie, en Toscane, en Espagne (vers le sud) et au Brésil.

L'*antimoine natif*, cristallisé, se trouve dans les terrains anciens arsénifères. On le rencontre à Sahla, en Suède, à Allemont, à Andreasberg, au Brésil et au Mexique. Certaines eaux minérales en contiennent. On en trouve encore dans la houille et le sable de certaines rivières.

Historique. — Les minerais et certains composés de l'antimoine étaient connus de Dioscoride, de Gallien et d'Oribase. Les anciens le faisaient entrer dans leurs cosmétiques. Les femmes de l'Orient se noircissent encore les sourcils avec de la stibine.

Il a été décrit pour la première fois par Basile Valentin, vers 1450. Ce fut lui qui reconnut que la stibine contenait du soufre.

On raconte même que ce moine, voulant fortifier ses collègues éprouvés par de longs jeûnes, leur fit ingérer quelques-unes de ses préparations antimoniales, s'étant convaincu par des essais faits sur des animaux que ces composés provoquaient l'embonpoint. Les moines en moururent, d'où le nom d'*antimoine* donné à l'élément cause de ces accidents. On dit quelquefois que la véritable étymologie du mot vient des mots grecs *anti* et *monos*, parce que l'antimoine se trouve rarement seul dans la nature.

Un pamphlet publié cent ans après les travaux de Basile Valentin vulgarisa les composés de l'antimoine ; il était écrit en allemand et avait pour titre *Triumwagen des Antimonii*. Il fut traduit en latin sous le titre de *Currus triomphalis antimonii*. L'auteur était probablement Paracelse ou l'un de ses élèves.

Un autre livre fut la cause de l'excès que l'on mit à l'employer en médecine ; ce livre était de Louis de Launay (1564). En 1566 le Parlement s'alarma du nombre des décès dus à l'usage immodéré des préparations à base d'antimoine et défendit de l'introduire dans les médicaments. Cent ans plus tard, le Parlement put autoriser sa réintégration dans les produits pharmaceutiques.

**Métallurgie de l'antimoine.** — L'extraction de l'antimoine peut être faite de diverses manières.

On peut griller le sulfure naturel pour le transformer en oxyde, puis réduire l'oxyde par le charbon. A ce point de vue, la métallurgie de l'antimoine se rapproche du cuivre ou de celle du nickel par exemple.

C'est le procédé qui est employé en France.

On peut aussi songer à réduire directement le sulfure d'antimoine par un corps susceptible de lui prendre son soufre. *A priori*, on ne voit pas pourquoi l'on ne choisirait pas l'hydrogène ou le carbone, qui sont des réducteurs du sulfure d'antimoine. On s'adresse ordinairement au fer : c'est le procédé allemand.

Enfin, on peut faire un sel soluble d'antimoine et électrolyser la solution. Nous examinerons aussi ce procédé qui ne date que de quelques années au point de vue industriel, car il y a longtemps qu'il est entré dans la science.

1° *Procédé par grillage et réduction.* — La plupart du temps on enrichit le minerai en cherchant à séparer par fusibilité le sulfure d'antimoine des matières terreuses qui l'accompagnent. C'est ce que l'on appelle préparer de

l'antimoine cru. Pour cela, on peut chauffer le minerai tel qu'il sort de la mine, dans un grand creuset dont le fond est percé de trous et qui surmonte un autre creuset plus petit qui reçoit l'antimoine cru (sulfure fondu).

L'appareil dans lequel se fait cette opération diffère dans les diverses localités.

A Wolfsberg (au Harz), les creusets sont disposés l'un au-dessus de l'autre. Les pots inférieurs ont 30 centimètres de hauteur sur 20 centimètres de diamètre. Ils contiennent 10 kilogrammes de minerai.

En Hongrie, les creusets contenant le minerai brut sont placés dans un four à réverbère et communiquent par un conduit situé à leur base avec un creuset placé à l'extérieur du four.

A Malbosc (Ardèche), le four est formé de cylindres en terre réfractaire dans lesquels on charge le minerai. Ces cylindres sont verticaux et mesurent 1 mètre de haut sur $0^m,25$ de diamètre. Ils sont percés d'un trou à leur partie inférieure et sont supportés par des plaques également percées d'un trou. Ces cylindres sont chauffés par la flamme du foyer d'un four qui contient une batterie de 4 cylindres.

Le minerai fondu dans le cylindre tombe dans des pots (*pots à boulets*) en fonte garnie d'argile et supportés par des petits chariots qui se meuvent dans des galeries réservées entre chaque grille.

Les grilles ont $1^m,35$ de long et $0^m,27$ de large.

Le pot à boulet mesure $0^m,35$ de haut sur $0^m,20$ de diamètre. La charge d'un cylindre est de 220 à 230 kilogr. La liquation dure trois heures. Un four fonctionne vingt à vingt-cinq jours de suite ; ce temps s'appelle *une campagne*.

A Ramée, dans la Vendée, on fond le minerai sur la sole d'un four à réverbère. On rassemble la partie fondue vers la partie déclive du four, à l'endroit où se trouve un conduit qui entraîne la masse fondue vers un récipient extérieur. A la fin, on ferme le conduit, on donne un coup de feu, puis on ouvre de nouveau le tuyau de coulée pour recueillir la partie fondue.

**Grillage de l'antimoine cru.** — On pulvérise l'antimoine cru en morceaux de la grosseur d'un pois, puis on le grille dans un four à réverbère. On chauffe à 350 degrés.

Il se produit alors des vapeurs blanches ; à ce moment, on brasse avec un ringard de fer et on abaisse la température. La masse, qui était grise, devient alors rougeâtre après cinq ou six heures.

L'antimoine cru a donné 60 à 70 p. 100 de son poids d'oxyde avec une perte de 4 à 5 p. 100 par volatilité.

La dépense de combustible est de 250 à 300 kilos de lignite par tonne de minerai à Septêmes, près Marseille.

Le minerai grillé est constitué par un mélange d'oxyde d'antimoine, d'antimoniate d'antimoine et d'un peu de sulfure non transformé en oxyde.

**Réduction du produit grillé.** — La réduction peut être faite au creuset ou au four à réverbère. Avec celui-ci, on a une légère économie.

Dans la *réduction au creuset*, chaque charge est de 12 kilogr. de minerai

grillé, additionné de $1^{kg},2$ de charbon de bois ou d'anthracite avec $0^{kg},9$ environ de salin composé d'un mélange de chlorure de sodium et de carbonate de soude (ou de résidus du raffinage du salpêtre).

Il y a six à douze creusets ainsi garnis dans chaque four (1). Les fours sont ou bien des fours carrés ou des fourneaux à galère.

On casse les creusets. On fond, on trouve le *régule* d'antimoine ; à la surface on a un sulfure double d'antimoine et de sodium qui est utilisé en médecine vétérinaire sous le nom de *crocus minéral*.

On peut faire quatre à cinq opérations en vingt-quatre heures, en consommant 700 à 800 kilogr. de houille par tonne de minerai grillé. Un creuset sert sept à huit fois.

Au *four à réverbère*, la *réduction* porte sur 200 kilogr. à la fois. On introduit d'abord les matières salines que l'on amène à la température de fusion, puis on y plonge l'oxyde d'antimoine.

On chauffe quatre à cinq heures.

On a cherché à employer les fours à manche. On a eu des pertes considérables, et puis le fer contenu dans les scories employées s'unissait à l'antimoine.

**Traitement du minerai de Toscane** (2). — Les quatre mines de la Toscane sont celles de la Selva, de l'Ornate, du Leccio et de la Rosia. La première contient un minerai formé d'oxyde et de sulfure d'antimoine, et la quatrième fournit de la stibine en belles aiguilles cristallines. Les mines d'Ornate et du Leccio donnent aussi un très bon minerai.

La fonderie se trouve sur les bords de la Tessa, près de Sienne.

Des enfants cassent le minerai assez tendre en morceaux de la grosseur d'une noix ; puis on le fait passer entre des meules verticales et enfin sous des meules horizontales qui le réduisent en poudre.

Le *grillage* se fait dans un four qui reçoit 200 kilogr. de minerai à la fois. On chauffe avec 35 kilogr. de lignite environ pour une opération.

Comme les minerais toscans contiennent de l'oxyde mêlé à du sulfure en proportions variables, il faut un temps inégal pour griller une charge de minerai ; ce temps varie de trois à douze heures.

Les pertes par volatilité ne dépassent jamais 5 p. 100 de la quantité du métal contenu dans le four. La *réduction* se fait en chauffant au rouge le minerai grillé additionné de fondant et de charbon. L'antimoine coule sur une sole inclinée et est reçu dans des vases en fonte. On concasse la masse pour séparer les scories du métal qui est presque pur.

**Procédé par précipitation.** — En Allemagne, on fond l'antimoine cru avec du fer, au four à réverbère à atmosphère réductrice et dont la sole concave est garnie d'argile tassée.

Les proportions employées sont de 100 parties de sulfure d'antimoine pour 42 parties de fer. On ajoute 10 parties de sulfate de soude et $3^{p},5$ de charbon.

L'antimoine s'accumule au fond de la partie concave.

(1) On ajoute avec avantage un peu de tartre brut ou un mélange de charbon et de carbonate de soude à la surface du creuset avant d'y poser le couvercle.

(2) Ce traitement se fait depuis 1879.

**Traitement des sulfures complexes.** — Ce sont des sulfures doubles d'antimoine et de plomb renfermant de l'argent. Il est rare même qu'on les traite lorsqu'ils ne sont pas argentifères.

On les grille puis on les traite au creuset avec 1 à 2 p. 100 de leur poids de charbon. Le plomb est réduit le premier et entraîne tout l'argent; il ne contient pas d'antimoine. On le met de côté.

Le résidu est fondu avec 3 à 4 p. 100 de son poids de charbon. C'est alors un alliage de plomb et d'antimoine, utilisé pour la fabrication des caractères d'imprimerie, qui vient se déposer au fond du creuset.

Les scories provenant de cette seconde réduction ne renferment plus de plomb; on peut en retirer un antimoine assez pur.

**Traitement des fumées antimoniales.** — Ces fumées sont formées surtout d'oxyde d'antimoine. On les traite comme un minerai après grillage.

*Purification de l'antimoine* (1). — L'antimoine doit toujours être purifié, qu'il soit produit par l'une quelconque des méthodes précédentes ou même par celles qui nous restent à décrire et qui sont plus modernes.

Il contient, en effet, du plomb, du fer, du soufre et de l'arsenic.

Le métal est pulvérisé avec un huitième de son poids de carbonate de soude et un sixième de son poids de sulfure d'antimoine et chauffé dans un creuset de Hesse. Le culot est fondu pendant deux heures avec du carbonate de soude puis avec un mélange de carbonate de soude et de nitrate de potasse. Le fer passe dans les scories à l'état de sulfure et l'arsenic à l'état de sulfo-arséniate et d'arséniate de soude et de potasse.

*Perfectionnement dans le traitement des minerais d'antimoine.* — N.-W. Edwards (2), de Londres, a imaginé un traitement particulier pour les minerais d'antimoine contenant des métaux précieux qui consiste à les pulvériser finement et à les attaquer par une dissolution de sulfure de calcium (il s'agit assurément d'un sulfhydrate de sulfure). Le sulfure d'antimoine se dissout et les métaux précieux restent dans la gangue.

La solution est traitée par un courant de gaz carbonique, il se forme du carbonate de chaux qu'on sépare par filtration; puis on traite longtemps par le gaz carbonique. Le sulfure d'antimoine se précipite et l'hydrogène sulfuré est recueilli dans un lait de chaux qui régénère la solution de sulfure de calcium.

**Production de l'antimoine par électrolyse.** — On ne peut pas électrolyser le sulfure d'antimoine directement. Il faut donc obtenir une combinaison soluble d'antimoine et faire la précipitation électrolytique. L'électrolyse des solutions de chlorure d'antimoine, malgré l'avis de Gore et de Böttcher, n'est pas à conseiller parce que le métal obtenu a des propriétés explosives (sans doute à cause des composés du chlore dont il est souillé). On a dû mettre en usage l'électrolyse des sulfosels pratiquée d'abord par Lucknow, Classen et Ludwig au point de vue du dosage de l'antimoine.

(1) Pour le minerai de Toscane qui est pur, une simple deuxième fusion au four à réverbère suffit. La tonne est vendue 1 400 francs sur wagon à Sienne.

(2) N.-W. Edwards, Brevet anglais n° 15791, 1897.

Borchers s'est préoccupé d'obtenir le soufre combiné à l'antimoine sous une forme utilisable.

On peut dissoudre du sulfo-antimoniate de sodium ou sel de Schlippe de formule $SbS^4Na^3 + 9H^2O$ dans de l'eau de manière à obtenir une solution à 10°-12° Baumé, et on ajoute de la soude en proportion telle que le bain contienne une molécule de sel de Schlippe pour une molécule d'hydrate de sodium NaOH. Il est bon d'accroître la conductibilité de la solution par l'addition d'un peu de sel marin.

La décomposition par le courant est parfaite dans ces conditions ; on a quantitativement tout l'antimoine sous la forme métallique, et la solution contient du sulfhydrate de sodium NaSH, du sulfure $Na^2S^2$ et de l'hyposulfite $S^2O^3Na^2$. ces trois sels renfermant tout le soufre et tout le sodium des composés primitifs dissous. Seul l'oxygène ne se retrouve pas en totalité.

On peut aussi électrolyser une solution de sulfure d'antimoine dans le sulfure de sodium avec 2 à 3 p. 100 de sel marin dans une quantité d'eau telle que la solution marque 10 ou 12° B. Il faut que le bain contienne 1 molécule de sulfure $Sb^2S^3$ pour 3 molécules de sulfure alcalin de formule $Na^2S + 3H^2O$ Dans ces conditions, la précipitation de l'antimoine est également quantitative et le bain renferme les mêmes composés que dans le cas décrit plus haut : sulfhydrate, sulfure et hyposulfite de soude.

Il est à remarquer que le sulfo-antimoniate $SbS^4Na^3$, décomposé dans le premier cas, ne nécessite pas quantitativement une dépense de courant plus grande que le sulfo-antimoniate $SbS^3Na^3$, ce qui semble étonnant, car l'antimoine nous apparaît comme pentavalent dans le premier cas et trivalent dans le second. Il semble donc que l'antimoine est trivalent dans des électrolytes sulfurés. Une expérience de laboratoire vient appuyer cette opinion. Elle établit que le pentasulfure d'antimoine précipité abandonne les deux cinquièmes de son soufre au sulfure de carbone, comme si le pentasulfure n'était qu'un mélange de trisulfure mêlé à une quantité déterminée de soufre.

Au point de vue économique, il faut pouvoir se procurer le sulfure de sodium à bon marché ; cela peut se trouver dans les usines où l'on fabrique le sulfate de soude pour d'autres raisons. Une simple réduction par le charbon transformera ce sel en sulfure.

Alors, nous avons à étudier comment opérer la lixiviation du sulfure d'antimoine à l'état de minerai par le sulfure alcalin, puis le mode opératoire de l'électrolyse de la solution sulfo-alcaline d'antimoine.

L'antimoine précipité doit toujours subir ensuite une purification par voie de fusion.

La *lixiviation* des minerais se fait dans des caisses en forme de tronc de cône renversé et de forme allongée. Le minerai en poudre y est jeté dans la solution de sulfure alcalin et l'agitation et la chaleur sont produites par un jet de vapeur d'eau. On ajoute 3 p. 100 de chlorure de sodium, puis on injecte de la vapeur et enfin de l'air. On laisse ensuite déposer la poudre insoluble pendant deux ou trois heures, on décante la solution claire que l'on conduit à un réservoir d'où elle est ensuite montée à un autre réservoir qui alimente les bacs d'électrolyse placés eux-mêmes sur une pente inclinée afin que le liquide d'une caisse puisse circuler de l'une à la suivante avec facilité.

Le précipité resté dans le vase tronc-conique de lixiviation est mis à bouillir avec une solution de sulfure de sodium et le liquide assez pauvre en antimoine qui en résulte servira pour épuiser une nouvelle charge de minerai neuf dans un autre vase de lixiviation. On lave encore le précipité, ou schlamm, avec de l'eau bouillante, puis on ouvre le fond pointu du vase à lixiviation et on filtre la masse ainsi préalablement épuisée et lavée.

L'ensemble de l'installation, en y comprenant les caisses d'électrolyse, mesure environ 40 à 50 mètres de long sur 12 à 13 mètres de large.

Disons un mot des appareils à électrolyse. Ils se composent de bassins en fer dans lesquels sont suspendues des cathodes formées de lames de fer soudées à des barres transversales reposant sur les bords du vase en fer qui les contient, de sorte que le vase fait partie de la cathode.

Les anodes sont des plaques de plomb accrochées à des tringles de fer posées elles-mêmes sur des bandes de tôle de fer ou de cuivre soutenues par des cadres de bois qui surmontent et entourent chaque bassin à électrolyse.

Le cadre en bois est supporté par une sorte de console métallique fixée au bassin lui-même. L'introduction du liquide se fait par le fond du vase et le liquide doit passer entre deux lames métalliques peu écartées formant une fente. On peut commencer l'électrolyse avec 100 ou 150 ampères par mètre carré et on peut descendre graduellement à 40 ou 50 ampères, par économie, avec des bains plus grands.

La force électromotrice nécessaire est d'environ 2 volts par bain.

L'antimoine reste adhérent aux plaques de fer des cathodes qui doivent être brossées avec des brosses d'acier.

Les lessives sont traitées pour leur soufre ou leur hyposulfite comme il a été dit à propos de l'industrie des composés du soufre.

Cette méthode de métallurgie de l'antimoine est celle de Borchers (1). Elle n'a pas remplacé encore les anciennes méthodes décrites avant celle-ci. L'extraction électrolytique de l'antimoine est encore dans la période des tâtonnements.

D'autres procédés ont été proposés; je les décrirai rapidement.

Le procédé de Kopp (2) consiste à décomposer le minerai de sulfure d'antimoine par une solution de chlorure ferrique qui donne du chlorure d'antimoine et du soufre en se réduisant en sel ferreux :

$$3\,Fe^2Cl^6 + Sb^2S^3 = 3\,Fe^2Cl^4 + Sb^2Cl^6 + 3\,S.$$

On filtre, on électrolyse. Les pôles sont séparés par des diaphragmes poreux. L'antimoine se dépose au pôle négatif; le sel ferreux se transforme en sel errique au pôle positif et la solution de sel de fer au maximum régénérée ainsi est utilisée de nouveau à l'attaque d'une autre partie de minerai d'antimoine. Le brevet dit que l'anode et la cathode sont en plomb, que l'électrolyse doit être pratiquée à la température de 50° et qu'il faut une intensité de 40 ampères par mètre carré de surface de la cathode.

Le brevet de la société Siemens et Halske (3), de Berlin, consiste à électrolyser

(1) W. Borchers, *Traité d'électrométallurgie*, traduit par L. Gautier. Paris, Baudry, 1896.
(2) Kopp, Brevet allemand n° 66547, 1892.
(3) Siemens et Halske, Brevet allemand n° 67973, 1893.

une solution de sulfure d'antimoine et d'arsenic dans des sulfures alcalins en amenant cette solution dans les cellules des cathodes tandis que celles des anodes reçoivent une solution de chlorures alcalins. Cette méthode paraît bien compliquée.

Bachimont (1), en 1893, a chauffé en vase clos un minerai d'antimoine renfermant environ 20 p. 100 d'antimoine avec du chlorure de fer en proportion égale. Le chlorure d'antimoine volatil produit est recueilli dans des eaux ferrugineuses. La solution est précipitée alors par le fer ou bien elle est soumise à l'électrolyse.

**Propriétés physiques et chimiques de l'antimoine.** — L'antimoine est un métal brillant à éclat argentin, un peu bleuâtre. Il est précipité sous la forme d'une poudre noire par le zinc ou le fer. Il dégage par frottement une odeur de graisse ou d'ail. Il est très cassant et pulvérisable dans un mortier.

Sa densité est de 6,70 à 6,86; il fond à 630° (on disait autrefois 450°) et peut être entraîné dans un courant d'hydrogène à une température plus élevée, mais il ne distille qu'au rouge blanc.

Refroidi lentement, il prend une surface marquée de traits rappelant des feuilles de fougères et possède un clivage qui conduit au rhomboèdre.

Il possède un spectre de raies brillantes surtout dans l'orangé, le vert et le violet (dans l'étincelle électrique). L'air sec ne l'altère pas à température ordinaire. L'air humide le ternit. A la température du rouge vif, il s'oxyde à l'air en dégageant de la lumière.

On sait que :

$$2\,Sb + 3\,O = Sb^2O^3 + 166^{cal},9.$$

Les fumées de l'oxyde formé sont toxiques ou au moins nuisibles pour ceux qui les respirent.

Le carbone, le bore, le silicium ne se combinent pas à l'antimoine.

Le chlore l'attaque à froid en donnant un pentachlorure.

Les acides sulfurique et chlorhydrique chauds et concentrés le dissolvent avec lenteur. L'eau régale donne un chlorure; l'acide azotique le transforme en acide antimonique.

Le nitrate et le chlorate de potasse donnent des explosifs à haute température.

Les composés de l'antimoine chauffés sur du charbon avec de la soude donnent un culot de métal et des fumées blanches d'oxyde qui recouvrent le culot.

**Alliages d'antimoine.** — Lorsque l'on fond de l'antimoine avec un métal, l'alliage est plus dur que le métal associé à l'antimoine si celui-ci est peu abondant. Si la proportion d'antimoine croît, la couleur de l'alliage devient blanche et la dureté augmente.

On prépare ordinairement ces composés par fusion des éléments. Baxeres Torres (2) préférait préparer un alliage à 35 p. 100 d'antimoine et se servait de cet alliage pour en obtenir d'autres moins riches en antimoine.

(1) Bachimont, Brevet français n° 233111, 1893.
(2) Baxeres Torres, Brevet n° 217933, 1891 et 1892.

Les alliages les plus intéressants au point de vue industriel sont : l'alliage de plomb et d'antimoine et celui d'étain et d'antimoine.

Le premier sert à fabriquer les caractères d'imprimerie. Il doit être fusible et assez dur. Il renferme 17 à 18 p. 100 d'antimoine. L'alliage des clichés n'est qu'au taux de 14 p. 100. En ajoutant 8 à 10 p. 100 d'étain, on a un alliage plus tenace à grain plus fin.

L'alliage d'étain et d'antimoine est connu sous le nom de métal anglais. Il est blanc, dur, sonore et très brillant lorsqu'il vient d'être préparé; avec le temps, il se ternit et noircit.

J'emprunte au traité de Knab (1), en plus de beaucoup de documents sur la métallurgie de l'antimoine, le tableau suivant de la composition de certains alliages d'antimoine employés dans l'industrie :

| DÉSIGNATION DES ALLIAGES. | ÉTAIN. | ANTIMOINE. | CUIVRE. | BISMUTH. | PLOMB. | ZINC. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Poterie d'étain | 90,00 | 9,00 | 1,00 | » | » | » |
| Métal argentin de Paris | 85,44 | 14,50 | » | » | 0,06 | » |
| — du prince Robert | 84,75 | 15,25 | » | » | » | » |
| — d'Alger | 60,00 | 5,40 | » | » | 34,60 | » |
| Pewter des anglais | 88,42 | 7,16 | 3,54 | 0,88 | » | » |
| Minofor | 68,63 | 17,00 | 4,37 | » | » | 10,00 |
| Métal de la Reine | 73,36 | 8,88 | » | 8,88 | 8,88 | » |
| — d'Asberry | 77,08 | 19,40 | » | » | » | 3,8 |

*Analyse des caractères d'imprimerie.* — On mélange 1 à 2 grammes de l'alliage finement divisé, avec cinq fois son poids d'un mélange à parties égales de soufre en poudre et de carbonate de soude; on fond dans un creuset de porcelaine muni de son couvercle; il ne faut pas atteindre le rouge sombre.

Après refroidissement on traite la masse par l'eau chaude.

Le plomb reste insoluble à l'état de sulfure, tout l'antimoine est en solution dans la liqueur. Le sulfure de plomb est recueilli sur un filtre taré, lavé à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et pesé.

La liqueur filtrée est additionnée d'assez d'acide chlorhydrique pour prendre la réaction faiblement acide. On aide la précipitation du sulfure d'antimoine en chauffant doucement. On le recueille sur un filtre taré et on le pèse.

*Analyse du métal anglais.* — On dissout l'alliage dans l'acide chlorhydrique à l'ébullition en y ajoutant en plusieurs fois de petites quantités de chlorate de potasse.

On précipite, à l'ébullition, l'antimoine par le fer pur introduit en quantité telle que la liqueur n'en puisse plus dissoudre davantage. Puis, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, on laisse déposer. On recueille le précipité d'antimoine sur un filtre taré. On lave à l'eau et à l'alcool. On sèche à 100° et on pèse. L'étain est resté dans la solution à l'état de protochlorure d'étain mêlé à du chlorure ferreux. On le précipite par l'hydrogène sulfuré (2). On laisse le sulfure d'étain se déposer; on le recueille, on le lave et on l'introduit encore humide dans un creuset de porcelaine taré. On chauffe progressivement au

(1) L. KNAB, *Traité de métallurgie*. Paris, Steinheil, 1891.
(2) E. FLEURENT, *Manuel d'analyse chimique*, p. 204-206. Paris, Carré et Naud, 1898.

rouge vif. Il reste comme résidu de l'acide stannique dont le poids multiplié par 0,786 donne le poids d'étain cherché.

*Dosage de l'antimoine dans les minerais et les métaux* (1). — 1° Pour le cas des minerais d'antimoine purs, pratiquement exempts d'arsenic et de fer, on attaque par l'acide chlorhydrique, on chasse l'hydrogène sulfuré par la chaleur, on additionne d'acide tartrique ou de sel de Seignette, on rend la solution alcaline par le bicarbonate de soude et on titre au moyen d'une solution titrée d'iode.

2° Si le minerai renferme du fer, on précipite, après attaque par l'acide chlorhydrique, l'antimoine par l'hydrogène sulfuré, on lave le précipité, on le redissout dans l'acide chlorhydrique et on traite la dissolution comme pour 1°.

3° Si le minerai renferme du fer et de l'arsenic, on le dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, on l'additionne de chlorure ferrique en quantité suffisante pour décomposer les sulfures, puis on distille l'arsenic. Dans la solution débarrassée d'arsenic, on précipite l'antimoine par l'hydrogène sulfuré et on continue comme pour 2°.

4° Si le minerai contient du fer, de l'arsenic et de l'étain, on chasse l'arsenic comme en 3°, on précipite l'antimoine par le fer métallique, on le filtre, le lave, on le redissout dans l'acide chlorhydrique additionné de chlorate de potasse. On filtre, et la liqueur claire est traitée par l'hydrogène sulfuré qui précipite le sulfure d'antimoine qui est ensuite traité comme il a été dit plus haut.

**Statistique de la production de l'antimoine.** — En 1891, la statistique de la production de l'antimoine indiquait pour la France une quantité de 600 tonnes en chiffres ronds. Ce nombre est resté le même dix ans plus tard; mais les autres pays, et surtout l'Allemagne, ont augmenté dans de très grandes proportions leur production pendant le même espace de temps, ainsi que le montre le tableau suivant :

| | 1891 (2). | 1901 (3). |
|---|---|---|
| France | 600 tonnes. | 600 tonnes. |
| Angleterre | 1900 — | 2000 — |
| Autriche-Hongrie | 800 — | 1100 — |
| Allemagne | 700 — | 1600 — |
| Italie | 400 — | 500 — |
| Espagne | 100 — | ? |
| États-Unis | ? | 680 — |

**Usages de l'antimoine.** — L'antimoine sert surtout sous la forme d'alliages.

La poudre d'antimoine sert au bronzage des métaux et à donner au plâtre l'aspect métallique : on l'appelle alors *noir de fer*.

On peut faire des dépôts galvanoplastiques avec l'antimoine à la condition de prendre le chlorure double d'antimoine et de potassium en solution comme électrolyte. L'électrolyse de la solution du chlorure d'antimoine donne, comme

(1) John Clark, *Journ. of. Soc. of Chem. Ind.*, avril 1896.
(2) Louis Knab, *Loc. cit.*, p. 530.
(3) R. Wagner, F. Fischer et L. Gautier, *Traité de chimie industrielle*, quatrième édition française, I, p. 438. Paris, Masson et C^ie^, 1901.

nous l'avons dit, un métal pulvérulent et explosif. On se sert du sulfure d'antimoine pour l'extraction de l'or et de l'argent aurifère. Il est utilisé dans la préparation des poudres fulminantes.

On a proposé de remplacer la céruse par l'oxyde d'antimoine dans la peinture.

On s'en sert pour fabriquer le rouge d'aniline, et on peut le faire servir à la transformation du nitrobenzène en aniline.

Le jaune de Naples est un antimoniate de plomb. Le jaune d'antimoine est un mélange du précédent avec de l'oxychlorure de plomb et de l'oxychlorure de bismuth; il sert à faire des couleurs fines.

On appelle cinabre d'antimoine un oxysulfure d'antimoine qui est employé dans la peinture à l'huile et dans l'aquarelle.

La médecine utilise, sous le nom de kermès, un mélange de sulfure et d'oxysulfure d'antimoine et, sous celui de soufre doré d'antimoine, le pentasulfure ; sous le nom d'émétique, elle emploie le tartrate double d'antimoine et de potassium, et elle fait usage du protochlorure d'antimoine comme caustique.

Le *kermès*, appelé aussi quelquefois kermès minéral, est une poudre marron, inodore, insipide, insoluble dans l'eau et dans l'alcool; il est employé comme expectorant à la dose de 5 à 50 centigrammes dans le cas de catarrhe bronchique, subaigu ou chronique, et à la deuxième période de la bronchite aiguë ou de la pneumonie. On le donne sous la forme de pastilles ou dans un julep ou un looch.

Le *soufre doré d'antimoine* est jaune orangé, insoluble. On le prescrit sous la même forme, à la même dose et pour le même usage.

L'oxyde blanc d'antimoine, appelé *antimoine diaphorétique*, est un antimoniate acide de potasse, composé blanc, insoluble, qui peut remplacer l'un des deux précédents. Il peut être absorbé en plus grande quantité : 1 à 3 grammes.

L'émétique, ou tartre stibié, mérite de nous arrêter plus longtemps. C'est une substance toxique et redoutable qui peut produire un collapsus grave consécutif aux vomissements et dû à la diminution de la pression sanguine et à l'affaiblissement du cœur. Il peut aussi provoquer une gastro-entérite (ou choléra antimonial) qui n'est que rarement mortelle si elle ne se complique pas de paralysie cardiaque. On a vu ces accidents se produire pour des doses de 8 à 10 centigrammes.

Sur la peau le tartre stibié produit une irritation, des phlyctènes pouvant s'ulcérer, et, sur les muqueuses, une inflammation pustuleuse telle que si le médicament ne peut être ingéré en une fois, il faut le faire prendre en pilules.

L'émétique doit donc être prescrit dans des cas bien nets. Il est proscrit de la thérapeutique des vieillards, des enfants et des adultes affaiblis ou dont le cœur est suspect.

Il est employé avec succès dans la pneumonie parce que la dépression cardio-vasculaire qu'il provoque après les vomissements modère l'irritation sanguine du poumon. Dans la bronchite, surtout lorsqu'elle est compliquée d'emphysème, il rend des services. On le prescrit dans ces cas à la dose de 5 à 10 centi-

grammes associé à 1 gramme d'ipéca, en trois fois, une par quart d'heure : on le donne aussi à la dose de 10, 15 et 20 centigrammes dissous dans un litre de tisane à prendre par verre d'heure en heure.

Sous la forme de vin émétique ou antimonié, on introduit 10 centigrammes d'émétique dans 30 grammes de vin de Malaga.

La pommade stibiée ou d'Autenrieth sert pour frictions irritantes dans la méningite, la laryngite, etc. La pommade est faite avec 1 gramme d'émétique et 3 grammes d'axonge.

Le tartrate double d'antimoine et de potasse s'obtient sous la forme de beaux cristaux transparents, solubles dans 15 parties d'eau froide et 2 d'eau bouillante. Les alcalis et le tanin décomposent ses solutions.

L'émétique ordinaire, dont la formule développée est :

$$CO^2K.CHOH.CH.SbO^2.CO^2H$$

est un tartrate acide substitué. Il se prépare en faisant bouillir pendant une heure 120 parties de crème de tartre avec 100 parties d'oxyde d'antimoine et 1000 parties d'eau. On obtient, par refroidissement de la liqueur filtrée, des octaèdres orthorhombiques transparents et efflorescents à l'air.

Calciné très fortement, l'émétique donne un alliage pyrophorique de potassium et d'antimoine disséminé dans un excès de charbon ; c'est l'alliage de Serullas, qui a la propriété de détoner en lançant des gerbes d'étincelles si on l'humecte d'eau lorsqu'il a été récemment préparé.

A côté de l'émétique, on emploie aussi en médecine un tartrate borico-potassique (crème de tartre soluble) de formule $C^4H^4(BO)KO^6$ et un tartrate ferrico-potassique (boules de Nancy) de formule $(C^4H^4KO^6)^2\ Fe^2O^2$.

# BISMUTH Bi = 208,5

On peut classer le bismuth dans les métalloïdes ou les métaux selon les opinions. Il fut confondu avec l'étain et le plomb jusqu'à Basile Valentin (1413) qui le premier le signala comme ayant des propriétés spéciales.

Agricola (1529) en parle dans ses travaux.

Etmuller distingue trois plombs : le plomb ordinaire, l'étain et le bismuth qui se rapprochait le plus de l'argent, suivant lui.

En 1707, Lemery le considéra comme un métal particulier, mais on le croyait composé de plus d'un élément.

En 1737, on le préparait pour la pharmacie, en pensant qu'il renfermait de l'étain, de l'arsenic, du tartre et du nitre.

Hellot, voyant que, dans les Cornouailles, on rendait l'étain brillant en y ajoutant du bismuth et pas en lui ajoutant de l'arsenic, ni des sels de potasse, a dit que le bismuth ne contient pas d'arsenic ni de ces sels.

En 1739, Pott a fait un traité sur le bismuth ; Geoffroy-le-Jeune a publié une étude pour démontrer son analogie avec le plomb.

En 1812 John Day, en 1814 Lagerhyelm, et en 1827 Serullas, décrivirent ses combinaisons avec l'oxygène, le soufre, le brome et le chlore, combinaisons étudiées après plus complètement par Jacquelain et Stromeyer, puis par Nicklès, par Schneider et Mateucci.

Récemment Pattison Muir, Lœve, Ditte et Ad. Carnot ont publié des travaux importants sur ce métal (Voir Knab, *loc. cit.*).

**Propriétés générales.** — Il est blanc, brillant, dur, cassant, à reflet rougeâtre et non bleuâtre comme l'antimoine ; cristallin, pulvérisable, il ne peut donc être travaillé.

Sa densité 9,8 diminue par la compression.

Il fond à 264° (Rudberg) en se contractant. Son point d'ébullition est mal connu. Il serait entre 1100° et 1600°.

Il peut être distillé en vase clos. Son spectre dans l'arc donne des raies dans le vert, deux dans le rouge et une dans l'orangé.

Il cristallise en très beaux cristaux d'aspect cubique par fusion et irisés par une pellicule d'oxyde.

Il est très tenace : une tige de 2 millimètres de diamètre peut soutenir un poids de $14^{kg},19$.

Sa dureté est 7. Il est diamagnétique.

Dans l'eau aérée, il s'altère lentement et donne un sous-carbonate ;

l'ozone l'oxyde lentement et donne l'acide bismuthique. A 264°, il donne un oxydule BiO; au rouge, il donne un protoxyde $Bi^2O^3$ vert ou jaune d'or s'il est pur, violet ou bleu s'il ne l'est pas.

A température très élevée, le bismuth brûle.

Il se combine avec le chlore, le brome, l'iode.

Il est difficile à attaquer avec les acides sulfurique et chlorhydrique à chaud; l'acide sulfurique le dissout et donne du gaz sulfureux.

L'acide nitrique et l'eau régale le dissolvent bien.

L'acide nitrique et le chlorate de potasse l'attaquent bien aussi.

Par ses oxydes, il se rapproche de l'antimoine.

Il ne décompose l'eau qu'au rouge blanc et ne dégage pas d'hydrogène à froid avec les acides. Donc, il est analogue aussi au plomb.

**Minerais du bismuth.** — On rencontre le *bismuth natif* (Saxe, Cornouailles) en rhomboèdres rares ou en dendrites souvent avec de l'arsenic, de l'argent et du cobalt. D = 9,7; Dur. = 2,5. Il brûle avec une flamme bleue. Il donne une auréole jaune à chaud, citron à froid.

Le bismuth natif est soluble dans l'acide azotique. C'est le principal minerai.

On y trouve associés des enduits jaunâtres, terreux d'oxyde de bismuth, le bismuthocre (D = 4,36).

Un autre minerai est : la *bismuthite* ou *carbonate hydraté*. D = 6,7. Dur. = 4 à 4,5.

M. A. Carnot l'a trouvé (1873) mêlé à du sulfure, à du bismuth natif et à du wolfram (en Corrèze).

La *bismuthine* de Bohême, de Sicile et du pays de Cornouailles ressemble à la stibine.

Elle cristallise en prismes orthorhombiques allongés, gris métallique, fusibles; elle donne le métal par réduction sur le charbon; elle renferme 80,9 p. 100 de métal.

On connaît des sulfures de bismuth impurs :

La *chiaviatite*, du Pérou, la *cosalite*, du Mexique, la *retzbanite*, plombifères ; certains sulfures de bismuth contiennent du cuivre avec du plomb et de l'antimoine.

On connaît un oxysulfure : la karélinite (Altaï, dans les mines de Sawodink).

Le silicate, la *bismuthoferrite*, contient du silicate de fer ; il cristallise en tétraèdres cubiques (Saxe). Un autre est l'*eulytine*.

La *tékadimite* est formée de quatre cristaux mâclés ; c'est un tellurure en tables hexagonales, gris métallique, trouvé en Norvège, en Transylvanie, au Brésil et en Hongrie. Plus rares sont le bismuth arsénié (Saxe), chloro-arséniaté, chloro-antimonié, oxychloruré; tous trois sont trouvés en Bolivie (mine découverte dans ces quinze dernières années).

## MÉTALLURGIE DU BISMUTH

Trois centres d'extraction sont à signaler :

1 La *Saxe*, la seule exploitation en 1869;

2° La *Bolivie*, près de la ville de *Sucre*;
3° La Corrèze (près de Meymac).

### Exploitation en Saxe. — (Bismuth natif.)

**A Freyberg.** — On peut employer la voie sèche ou la voie humide.

*Voie sèche.* — On chauffe au bois dans des creusets, le minerai concassé. Le bismuth fond et se rassemble. Il faut que la gangue soit alcaline et en quantité suffisante. Si elle n'est pas assez abondante, on ajoute un fondant terreux.

*Voie humide.* — On épuise par l'acide chlorhydrique la litharge des cendres de coupelle et le minerai en poudre et on précipite par l'eau. Le précipité séché est fondu avec le carbonate de soude et le verre pilé dans des creusets en fer. On obtient ainsi le bismuth.

**Exploitation à Schneeberg.** — A Schneeberg, dans l'Erzgebirge, le minerai peu riche (4 à 12 p. 100 de bismuth) est divisé en fragments de 1 à 2 centimètres de côté et fondu dans le fourneau de Günther qui a supplanté les anciens fours dans beaucoup de cas.

On reçoit d'abord le bismuth fondu dans des *capsules en fer* contenant du *poussier* de charbon pour ne pas avoir d'oxydation.

Le métal renferme du soufre, de l'arsenic, du plomb, de l'argent et quelques métaux à l'état de traces.

On le raffine par fusion avec 1/10 de son poids de nitre et on le coule en pains de 10 à 20 kilogrammes.

### Exploitation à Meymac (Corrèze).

Le minerai est un hydrocarbonate de bismuth avec un peu d'arsenic, d'antimoine, de plomb, de fer, de chaux et des gangues pierreuses silicatées.

Le procédé a été installé par M. Ad. Carnot. On réduit le minerai en sable grossier. On attaque avec l'acide chlorhydrique. On fait trois opérations semblables de suite.

On chauffe doucement dans des vases de terre en agitant avec des spatules en bois. On filtre la liqueur peu acide. On précipite le bismuth par des barreaux de fer.

On sépare le bismuth en poudre noire et lourde sans perdre de temps, afin que les sels de fer ne se peroxydent pas et ne donnent pas des précipités de sels de fer basiques insolubles qui se mêleraient au bismuth.

On lave, on comprime dans des linges. On sèche vite pour ne pas oxyder.

La poudre sèche, tassée dans un creuset de plombagine et recouverte de charbon grossièrement pilé, est chauffée graduellement pendant trois quarts d'heure sans dépasser le rouge pour ne pas volatiliser le bismuth. On coule en lingots.

### Exploitation des minerais de Bolivie.

Le pays est très riche en bismuth en Bolivie.

On connaît les mines de Tarna, de Chorolque, d'Oruro, etc.

Les minerais sont des sulfures de bismuth, de cuivre, de fer, d'antimoine, de plomb et d'argent. La teneur en bismuth est variable de 15 à 30 p. 100.

A cause du manque de charbon, on ne fond plus le minerai sur place. On le conduit, sur des mulets, à Cobija, port d'où il est expédié en Angleterre.

**Traitement du minerai naturel.** — On commence par griller pendant vingt-quatre heures au rouge sombre dans un four à réverbère à sole plate. On agite et on jette un peu de charbon sur la masse.

On réduit avec 3 p. 100 de charbon, et en ajoutant un fondant formé de chaux, de carbonate de soude et de fluorine dans un four à réverbère à sole en forme de cuvette.

On ferme d'abord le registre pour avoir un milieu réducteur et pour éviter la volatilisation de l'oxyde. On brasse souvent; puis, on ouvre le registre pour obtenir le rouge blanc.

Deux heures après, la masse est liquide. On coule dans une poche en fonte garnie de terre. On trouve trois produits superposés dans la poche : au fond, le bismuth ; au-dessus, une matte de sulfure de bismuth et de cuivre ; à la surface, une scorie vitreuse contenant du silicate de fer.

Le bismuth brut renferme 2 p. 100 d'antimoine et de plomb, 2 p. 100 de cuivre et des traces d'argent.

On le fond au rouge avec du nitre sans séparer l'antimoine. Le cuivre, le plomb, l'argent sont éliminés au moment du raffinage.

Les mattes contiennent 5 p. 100 de bismuth. On peut les retraiter comme de nouveaux minerais, mais le bismuth produit ainsi est allié au cuivre, comme un vrai alliage. Les nouvelles scories sont à 1 p. 100 de bismuth.

**Traitement du minerai fondu.** — On peut d'abord fondre le minerai pour en séparer la gangue, puis traiter le minerai fondu.

On est revenu à traiter ce minerai fondu comme on traite le précédent, mais on avait essayé de le traiter directement sans grillage par le fer (12 p. 100) et 30 p. 100 de scories vitreuses avec un peu de sel de soude, et au four à réverbère. On coulait comme précédemment (poche en fonte) après avoir chauffé au rouge blanc. On avait un culot de bismuth avec une matte de sulfures de fer et de cuivre et des scories vitreuses.

Le bismuth renfermait moins de cuivre, mais plus d'antimoine.

Le procédé était rapide, mais le sulfure de fer fondu attaquait la sole.

**Traitement des plombs bismuthifères.** — On peut en coupellant le plomb d'œuvre avoir des alliages de plomb riches en bismuth si l'on s'arrête au début de la coupellation, car le plomb plus oxydable est passé déjà en partie à l'état d'oxyde dans la coupelle, et le plomb non oxydé s'est enrichi en bismuth ; puis on sépare le bismuth du plomb jusqu'à 95 p. 100 de bismuth par un procédé électro-chimique.

**Traitement des minerais riches en cuivre.** — Le procédé est basé sur ce que le sulfure de bismuth est réduit par la chaleur et le charbon en présence

des fondants alcalins et que le sulfure de cuivre n'est pas réduit ainsi. On mêle 3 partis de minerai et 2 à 3 parties de flux formé de :

| | |
|---|---|
| $CO^3Na^2$ | 5 parties. |
| NaCl | 2 — |
| S | 2 — |
| Charbon de bois en poudre | 1 partie. |

Le soufre est ajouté pour éviter toute réduction du cuivre.

C'est le procéde de Hugo Tamm. Il ne faut pas opérer avec un appareil en fer qui réduirait le sulfure de cuivre.

**Raffinage du bismuth.** — Le bismuth brut renferme de l'antimoine, du plomb, du cuivre, du fer, de l'argent, du soufre, de l'arsenic. On élimine le cuivre en fondant avec $\frac{1}{6}$ de sulfocyanate de potassium qui donne du sulfure de cuivre (Tamm) ou du soufre et du cyanure de potassium (Smith). Cela enlève aussi du plomb, de l'antimoine et de l'arsenic. On élimine l'arsenic et le soufre avec le nitre à la fusion qui donne des sulfates et arséniates solubles dans l'eau.

Pour scorifier le fer, on fond le bismuth sous une couche de chlorate de potasse additionné de 2 à 5 p. 100 de carbonate de potasse.

De plus, on fond le bismuth sous du borax et on introduit des barres de fer qui prennent le soufre, l'arsenic et l'antimoine en partie. Pour enlever l'antimoine on ajoute de l'oxyde $Bi^2O^3$ qui donne avec l'antimoine de l'oxyde qui se combine avec l'oxyde de bismuth en excès et donne une couche qui surnage.

**Production du bismuth.** — On extrait par an environ 30 000 kilogrammes en tout, dont 25 000 kilogrammes en Saxe et 3 000 kilogrammes en Angleterre.

En 1877 la Saxe seule a donné 32 000 kilogrammes.

**Alliages industriels.** — Voici l'indication des principaux alliages industriels :

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fusion à 93°. | De Darcet..... | 2 | parties | Bi + 1 | partie | Pb + 1 | partie | Sn. | |
| — 94°,5. | De Newton... . | 8 | — | 5 | — | 3 | — | | |
| — 92°. | De Rose..... | 4,2 | — | 2,3 | — | 2 | — | | |
| — 66°. | De Wood..... | 7 à 8 | — | 2 | — | 2 | — | | + (Cd 1 à 2) |
| — 122°. | De Homberg... | 1 | — | 1 | — | 1 | — | | |

Ils sont remarquables par leur fusibilité et quelquefois leur dureté, mais ils sont peu stables ; la partie la plus fusible de l'alliage Darcet s'écoulait et il restait un alliage qui fondait plus haut et ne pouvait servir de soupape de sûreté lorsqu'on voulait l'utiliser pour les machines à vapeur.

L'alliage de Darcet servait à faire des clichés en prenant bien l'empreinte du bois.

L alliage de Newton additionné de $\frac{1}{9}$ de mercure fond à + 53°. Il sert à injecter les pièces anatomiques et les dents cariées.

**Usages.** — Le bismuth est encore cher et assez rare.

Il sert pour étamer les glaces.

Il donne de la dureté à la soudure d'étain.

Le bismuth métallique sert à faire des piles thermo-électriques.

Si on électrolyse une solution froide de 25 à 30 grammes par litre de chlorure double de bismuth et d'ammoniaque avec une cathode en cuivre, celle-ci prend l'aspect du vieil argent.

Le sous-nitrate (magistère de bismuth) sert de désinfectant de l'appareil digestif.

On l'emploie pour faire des fausses perles (blanc de perles).

Il sert à faciliter la fusion des émaux et il joue le rôle de véhicule pour les couleurs, dans les belles cires à cacheter par exemple.

L'oxychlorure sert de même.

Le *blanc de fard* obtenu en lavant à l'eau le sous-nitrate précédent blanchit la peau et est employé en parfumerie.

L'oxyde bien lavé sert pour la peinture sur porcelaine. On l'ajoute à l'or dans la proportion de $\frac{1}{15}$.

# L'ÉTAIN

Historique. — Aux temps de la construction des pyramides, quarante à quarante-trois siècles avant notre ère, les Égyptiens allaient chercher l'étain dans l'Orient asiatique pour faire des bronzes.

Il s'appela d'abord *bedil* en hébreu, *cassiteros* en grec (ces mots désignaient peut-être aussi le plomb), *plumbum* chez les Romains (pour l'étain et pour le plomb indistinctement). Pline, au premier siècle de notre ère, l'appela plumbum album, le plomb étant le plumbum nigrum.

Trois cents ans après J.-C. on l'appela le stannum.

Les Phéniciens en achetèrent en Espagne et en Angleterre; Cadix, fondée dix siècles av. J.-C., fut leur entrepôt; puis Rome et Marseille la remplacèrent pour ce commerce. Au moment de l'invention des cloches par les Indous (lorsque se produisirent les grandes émigrations), Marseille eut la première place pour ce commerce qui passa, au XI^e^ siècle, à Cologne, à cause de ses relations avec l'Angleterre, et à Bruges (XII^e^ et XIII^e^ siècles).

Au XI^e^ siècle, les Arabes firent et se servirent de canons de bronze, puis ce fut la Hollande, la Belgique et l'Angleterre; ensuite, l'étain servit aux ustensiles de cuisine et pour recouvrir les miroirs; enfin, on utilisa ses sels pour la teinture.

Au moyen âge, on se servit des minerais du Devonshire, puis de ceux des Cornouailles (XII^e^ siècle) qui sont restées au premier rang depuis.

Vers 1200, on découvrit les gîtes de Bohême (mines de Schonfeld, de Cranpen, de Schlackenwald), puis ceux de la Saxe. — Becker apprit aux Anglais à se servir du four à réverbère et du charbon de bois pour réduire les minerais.

Au XVII^e^ siècle, les Hollandais s'emparèrent du commerce de l'étain des Indes orientales (après avoir battu les Portugais et les Espagnols).

Siam, Malacca produisaient 1 500 tonnes vers 1750 et Ceylan 200 à 500 tonnes Malacca donna 5 000 tonnes en 1850 puis décrut.

Le prix fut de 63 livres sterling de 1630 à 1750, puis de 90 l. st. vers 1800.

Les gisements découverts ensuite furent ceux de :

La Villeder (1834), Montebras (Creuse), découvert par Mallard (1839), Piriac (Bretagne), Chanteloude, Vaulry, Saint-Léonard, etc., et, hors de France, le Chili, la Bolivie, Java, l'Australie (1853), la Tasmanie (1872) et enfin les États-Unis (Voir Knab, *loc. cit.*).

**Propriétés générales.** — L'étain (non soumis à de basses températures) est blanc d'argent, moins mou que le plomb, assez ductile, peu tenace. Il se

réduit en feuilles de $\frac{27}{100000}$ de millimètres d'épaisseur. Il acquiert une odeur spéciale par frottement et un son aigu par la percussion de gros morceaux. Sa conductibilité calorifique est 14,5 dans l'air, et sa conductibilité électrique à 21° est de 11,45.

Vers 200° il devient cassant et fond à 228°. Sa densité = 7,1 à 7,3 selon les manipulations physiques qu'il a subies. On peut le réduire en poudre en le versant fondu dans une sphère creuse en bois qui tourne, ou en le précipitant par le zinc.

Les lingots ont une structure cristalline et donnent par lavages aux acides le *moiré métallique*.

Si on plie une barre d'étain plusieurs fois, elle fait entendre le *cri de l'étain* (rupture d'une masse formée de cristaux petits).

Si l'étain est refroidi, les blocs deviennent cassants et prennent un aspect sableux, filamenteux et une surface recouverte d'aiguilles de couleur grise qui persiste lorsque le métal n'est plus soumis au froid (Markownikoff). A température ordinaire il ne s'altère guère à l'air sec ou humide.

Si on chauffe l'étain il donne du protoxyde, puis du bioxyde, surtout si l'on atteint le rouge vif (et surtout en présence de plomb). Le mélange de ces oxydes s'appelle la potée d'étain.

Au contact de l'eau à froid, l'étain s'oxyde très lentement; au rouge, il donne du bioxyde.

L'acide sulfurique étendu l'attaque très lentement; concentré et bouillant, il provoque la formation de sulfate de protoxyde d'étain et de gaz sulfureux.

L'acide azotique monohydraté pur à froid n'altère pas; très étendu à froid, il ne donne pas de gaz mais seulement de l'azotate de protoxyde; à chaud, il produit des vapeurs nitreuses et de l'acide métastannique.

L'eau régale donne du bichlorure si l'acide nitrique n'est pas en excès; s'il est en excès on a de l'acide métastannique.

L'acide chlorhydrique concentré donne du protochlorure d'étain hydraté (ou sel d'étain).

Les solutions alcalines et chaudes produisent des métastannates en solution et dégagent de l'hydrogène.

L'étain s'unit au soufre, au sélénium, au tellure, au phosphore, à l'arsenic, au silicium et à l'arsenic et à beaucoup de métaux.

**Minerais.** — On rencontre l'étain en Chine et en Perse sous une forme facile à exploiter dans les terrains d'alluvion.

Le vrai minerai est la cassitérite, oxyde d'étain (78 p. 100 d'étain), c'est le seul exploité. On connaît l'étain sulfuré, or mussif natif des Cornouailles, de Bohême, du Pérou, et l'étain allié à l'or, en Sibérie, en Virginie, et dans les sables de l'étang de Cieux (Haute-Vienne).

Les propriétés de la *cassitérite* sont les suivantes : Dens. = 6,8 à 6,9; Dur. = 6,5 à 7; elle raye le verre et cristallise dans le système quadratique. Ses cristaux sont mâclés, formant le *bec d'étain*.

Elle ne fond pas au chalumeau. Elle est réduite en donnant de l'étain par le feu de réduction ou par le charbon; elle fond difficilement avec le borax ou le

sel de phosphore. Elle est insoluble dans les acides nitrique et sulfurique et difficilement soluble dans l'acide chorhydrique. Elle donne alors, avec le chlorure d'or, le pourpre de Cassius.

Les gangues sont formées de silicates, et les métaux de ces gangues sont quelquefois le tungstène, le molybdène, le platine, l'or, le cobalt, le nickel et le fer; on a aussi rencontré le tellure. Tout cela est variable à chaque gisement.

**Préparation mécanique des minerais.** — Le minerai est tantôt compact, tantôt cristallisé.

Le traitement est difficile parce que la matière est finement disséminée; il faut donc une pulvérisation générale.

Les gangues ordinaires sont:

Le *quartz*, la *chlorite*, le *fer*...

Plus rarement, et elles sont des obstacles sérieux au traitement, les gangues renferment la *pyrite*, le *mispickel*, le *wolfram*.

Le wolfram, de densité analogue à la cassitérite, est difficile à séparer; — la pyrite et le mispickel sont grillés. Le soufre et l'arsenic sont brûlés; il reste des oxydes et des sulfates de fer et de cuivre que l'on peut séparer par des lavages ou des triages. Le cuivre peut être précipité ensuite.

Il faut d'abord enrichir un minerai quelquefois très pauvre (1/2 p. 100 d'étain). Quelquefois le lavage suffit et l'amène à 50 p. 100. Souvent, il faut plus. En Cornouailles, on fait cinq opérations:

1° Cassage et triage à la main (se fait à la mine);

2° Bocardage;

3° Enrichissement des matières bocardées;

4° Grillage;

5° Traitement des matières grillées pour minerai bon à fondre.

Le cassage se fait soit avec *une masse*, soit avec un appareil à mâchoire; puis on fait le *scheidage* ou cassage qui amène les morceaux à la grosseur du poing et on trie quatre catégories à la main: le *riche*, le *moyen*, le *stérile* et *les parties riches* en cuivre. Puis, on passe au *bocardage* qui doit isoler le grain d'oxyde d'étain sans le briser autant que possible.

Une fois le bocardage terminé, on enrichit le minerai par une série de lavages qui ont pour but de séparer le minerai de sa gangue par leurs densités.

Les appareils qui servent à cela sont des *canaux*, des *round-buddles* et des *cuves*. (On n'emploie guère que les deux derniers pour les minerais déjà grillés.)

Le produit du bocardage comprend:

1° Des boues fines, *slimes*, qui sont entraînées jusqu'aux bassins de dépôt qui séparent par densité les boues riches et les pauvres (*roughs*), lesquelles seront séparées et traitées de nouveau;

2° Des *sables grossiers*, *crops*, dont nous allons nous occuper et que nous allons traiter par les débourbeurs cités plus haut.

D'abord, on les attaque avec des dégrossisseurs qui séparent déjà beaucoup de matières stériles, puis on les fait passer dans des canaux qui donnent des sables riches et des sables pauvres.

Les sables *roughs* (provenant de 1° et de 2°) passent sur des canaux appelés *stripes*.

On ne recueille que la partie lourde.

Pour avoir les grains lourds on pratique dans ces canaux un approfondissement brusque (ou *box*) qui en déterminant le ralentissement de l'eau fait tomber ces grains. Les *slimes* en suspension seront traités comme il a été dit plus haut.

Souvent on fait un dégrossissement pour les sables de moyenne qualité avec les *round-buddles* convexes ou concaves. Les round-buddles convexes sont des troncs de cône dont la petite base est au-dessus de la grande, c'est le contraire pour les concaves.

Le round-buddle *concave* va plus vite que l'autre (trois fois); la lavée arrive par le centre de la surface supérieure et glisse le long de la face interne du tronc de cône.

Les round-buddles donnent des sables assez riches d'une part et des roughs de l'autre que l'on traite comme ceux de (1°) et de (2°).

Les parties lourdes des lavages s'appellent des *bottoms*.

Les minerais ainsi enrichis par triage mécanique sont alors grillés, puis triés de nouveau par des procédés analogues aux précédents.

Le *black tin* provenant de toutes ces opérations (triage, lavage, *grillage* et nouveaux lavages) provient du traitement de 30 fois son poids de minerai. Il renferme 73 p. 100 d'étain. Sa préparation coûte 300 francs au moins par tonne de *minerai riche* et cela peut aller jusqu'à 600 francs et même 800 francs par tonne de minerai riche, ou mieux enrichi, si le minerai initial brut était très pauvre.

**Grillage.** — Il a pour but d'enlever le soufre et l'arsenic. Les sulfures ont donné des oxydes et des sulfates qu'on enlève par lixiviation.

Les fours de grillage sont de diverses sortes :

Pour les Cornouailles (à Treleighwood) on emploie des fours à réverbère à sole carrée (de $2^m,40$ de côté). On consomme 150 kilogrammes de charbon par tonne de minerai.

A la Villeder, le four a $2^m,40$ de longueur, $1^m,54$ de largeur au ventre et 32 centimètres de hauteur. On dispose d'une aire de séchage pour les minerais crus, qui y séjournent de quatre à six heures, puis on met le minerai dans le four par 500 kilogrammes à 800 kilogrammes quand le four est au rouge sombre. On râble une heure après. On s'arrête quand on voit des flammes bleuâtres apparaître; on arrive au rouge vif. On remue alors rapidement. Quand les fumées ont disparu et qu'un échantillon de substance ne sent plus ni le soufre, ni l'arsenic, c'est fini. L'opération a duré huit heures.

En Saxe, la sole est elliptique (4 mètres sur $3^m,40$); il y a des canaux et une *chambre de condensation* pour l'acide arsénieux, de 6 mètres carrés de surface.

En Angleterre, on emploie le four Brunton à sole conique (de 1/16 de pente), mobile autour de son axe vertical et sans cesse raclée par des râteaux qui poussent la charge tombant au sommet du cône. La charge est distribuée par une vis d'Archimède qui traverse le toit du four.

La sole fait un tour en quarante minutes; elle est formée de briques reposant sur un lit d'ardoises.

Un plan incliné fait tomber le minerai grillé. Une roue hydraulique donne le mouvement au mécanisme.

On grille 2 à 3 tonnes en vingt-quatre heures.

Il y a avec ce four économie de main-d'œuvre (de moitié) et de combustible, mais la chaleur n'est pas telle que les sulfates soient décomposés.

## MÉTALLURGIE DE L'ÉTAIN PROPREMENT DITE

**Traitement du minerai grillé.** — On le soumet encore aux round-buddles, puis à la cuve; on passe les grains à la meule s'ils sont trop gros, on les grille de nouveau, puis on les fait passer aux round-buddles, et encore à la cuve. A la fin, les fonds de ces cuves inclinées sont bons à fondre. C'est le *black tin* (étain noir), formé de *crop tin* et de *small tin* (gros et fins grains de black tin).

En Saxe, il arrive souvent que les parties fines contiennent de l'oxyde de fer magnétique de densité analogue à celle du minerai. On jette alors le tout dans des cuves en pierres siliceuses contenant de l'acide chlorhydrique. Le minerai chaud jeté fait bouillir le liquide. On couvre alors le réservoir et on laisse reposer douze heures. L'acide a dissous beaucoup d'oxyde de fer et celui non dissous est devenu plus volumineux, léger et séparable par lavages.

*Élimination de tungstène.* — Le wolfram a une densité voisine de celle du minerai et est inaltérable au grillage. Donc il passe. Alors le minerai lavé et grillé est chauffé au rouge vif avec 10 p. 100 de carbonate de soude pendant trois ou quatre heures. Il se forme du tungstate de soude qui est soluble et séparable. C'est la méthode de Oxland (1847) qui est trop onéreuse. On trie plutôt à la main les morceaux de wolfram. De plus, ce procédé perd de l'étain qui est soluble sous la forme de stannate de soude.

### Réduction du minerai.

L'oxyde se réduit au four à cuve et surtout à réverbère qui remplace souvent celui à cuve. Il faut un minerai riche, parce que si l'on se met dans les conditions propres à réduire tout l'étain, on réduirait aussi presque tous les autres métaux. C'est pourquoi on a dû enrichir les minerais.

Il y aurait de grandes pertes si la réduction se faisait en présence de beaucoup de silice.

**Traitement au four à réverbère.** — On prend ce four, surtout en Angleterre, plutôt que celui à cuve, parce que l'anthracite ne pouvant se convertir en coke est difficile à employer dans un four à cuve, puis parce qu'il faudrait agglomérer le minerai en briquettes, et aussi parce que la réduction serait trop énergique dans le four à cuve et donnerait un étain impur; enfin, parce que la surveillance et la conduite du four à réverbère est plus facile.

Mais le four à cuve revient moins cher au point de vue de la dépense du combustible et les scories contiennent moins d'étain.

A la Villeder, la sole a $3^m,33$ sur $2^m$ et $0^m,325$ (hauteur). On charge 2 500 kilogrammes de minerai et 300 kilogrammes d'anthracite.

Il ne faut pas chauffer trop vite parce que les silicates ne se forment pas avant que l'étain soit réduit, et que les silicates sont difficiles à réduire. L'opération dure six heures. La scorie est un silicate de fer fusible contenant des grains d'étain qu'on recueille après avoir coulé l'étain fondu dans une chaudière en fonte.

On écume la chaudière, on pêche l'étain avec une poche de fer et on le coule en lingots gros. Il contient 1 p. 100 d'impuretés.

**Traitement au four à cuve** (ou four à manche). — Il est employé encore en Saxe et à Banca. A 4 mètres ou à 5 mètres au-dessus de la sole se trouve un gueulard rond de 50 centimètres de diamètre, bâti en briques et garni à l'intérieur de granit; la cuve est en granit. Le bassin de coulée est brasqué. Deux tuyères suffisent. Un canal de coulée va du premier bassin de coulée à un second bassin en fonte enduit d'argile. A la partie supérieure, le four a des ouvertures conduisant les poussières de minerai dans des chambres.

On prend $1^{lit},5$ de charbon de bois léger pour 6 kilogrammes de minerai. On passe 52 kilogrammes de minerai à l'heure. L'étain réduit par l'oxyde de carbone et les gangues fusibles s'écoulent dans l'avant-creuset (ou premier bassin de coulée); on enlève les scories, qui, par un plan incliné, vont tomber dans un bassin plein d'eau. Lorsque le premier bassin est plein d'étain, on débouche le trou de coulée et l'étain va dans le deuxième bassin d'où on le soutire avec des cuillers de fer, et on le porte dans des moules.

Les scories sont à 25 p. 100 d'étain. On les fond avec leur poids de scories de forges (et les crasses d'affinage dont nous verrons la provenance) dans un petit fourneau à cuve de $1^m,60$ de haut. Le fer réduit les scories d'étain et le métal coule dans un bassin.

A Altenberg, on traite en vingt-quatre heures, 1 000 kilogrammes de minerai avec 5 à 8 centimètres cubes de charbon de bois. On a, dit-on, 800 kilogrammes d'étain et 800 kilogrammes de scories. On perd 13 à 15 p. 100 d'étain dont 8 ou 9 par volatilisation. Ce rendement en étain paraît un peu fort (Voir Knab, *loc. cit.*).

**Réduction et fusion des scories au réverbère.** — On mêle les scories, les crasses d'écumage et les crasses de raffinage. On fond dans un petit four à réverbère.

Alors le fer divisé existant dans la scorie et celui provenant du fer-blanc en rognures ajouté au premier réduit le silicate d'étain en donnant du silicate de fer et de l'étain. On recueille comme plus haut l'étain. On a un métal titrant 99 p. 100 d'étain et des crasses d'étain impur que l'on peut refaire passer à une nouvelle réduction, si la masse ne contient pas déjà trop de soufre et d'arsenic et si elle n'est pas formée de scories sans étain.

Occupons-nous maintenant du raffinage.

**Raffinage de l'étain brut.** — En Saxe et en Bohême, on puise l'étain avec

une cuiller de fer et on le verse sur une plaque de fonte placée sur un bloc de maçonnerie un peu incliné. Cette plaque (aire de liquation) contient des charbons ardents. L'étain laisse les métaux moins fusibles sur les charbons et coule dans un creuset, puis dans des moules en forme de blocs, de baguettes ou de saumons. On peut le verser sur une table en cuivre; il donne alors des feuilles qu'on roule après (ce sont les balles d'étain).

En Angleterre, on refond l'étain à 99 p. 100 dans un petit four, puis on le coule dans une chaudière en fonte où il se refroidit. On enlève les écumes plus légères; on les joint aux scories qui seront retraitées comme il a été dit.

L'étain est alors porté à la température du rouge sombre, et traité par une branche de bois vert maintenue par des pinces fixées à un levier qu'un ouvrier manœuvre de loin pour ne pas recevoir les projections. L'eau et les gaz produits amènent toutes les matières étrangères à la surface. On retire la bûche carbonisée, on écume, on examine l'étain qui doit former un miroir à la température voisine de sa solidification et garder son brillant une fois solide.

On coule en lingots dont la forme est celle d'une pyramide tronquée à base allongée pesant 40 kilogrammes. On marque le lingot en mettant sur le métal coulé dans le moule une nacelle en fer portant en creux, à sa face inférieure, la marque de fabrique. La nacelle surnage. Après solidification on l'enlève; l'empreinte est marquée.

Curter en 1875 a raffiné en versant l'étain sur des lames de fer-blanc serrées les unes contre les autres. L'étain du fer-blanc fond ; il en résulte des espaces capillaires entre les lames de fer par lesquels l'étain pur passe et pas les impuretés.

*Extraction de l'étain des résidus de fer-blanc.* — Moulin et Dolé attaquent la masse par l'acide chlorhydrique gazeux jusqu'à commencement d'attaque du fer. Ils dissolvent les chlorures formés et précipitent l'étain de la solution par le fer ou le zinc; on lave avec l'acide sulfurique étendu le dépôt et on le fond.

E. Kopp traite les déchets de fer-blanc par la soude et la litharge ajoutée peu à peu. Il se forme du stannate de soude par suite de l'oxydation de l'étain par l'oxygène de la litharge. Le plomb se précipite avec le fer. On le sépare par lavages, on l'oxyde et il sert de nouveau. Le stannate de soude est vendu comme tel ou bien on le fond avec du carbonate de chaux et du charbon.

**Variétés commerciales de l'étain.** — I. *Étain anglais.* — On distingue quatre qualités (en blocs, en lingots, en baguettes).

1° *Étain ordinaire :* dur, bon pour la poterie d'étain, le fer-blanc, les boutons ;

2° *Étain raffiné :* plus flexible, demi-brillant, sert à l'étamage de cuisine;

3° *Étain-grain ou grain-tin :* beau brillant, pour étamage des glaces ou du fer-blanc brillant, obtenu en chauffant au-dessus de 100° de l'étain raffiné et en le laissant tomber de haut. Le métal, cassant à cette température, se divise en grains;

4° *Étain en lames :* très pur, paraît cristallisé; sert surtout en teinture.

II. *Étain de Banca*, deux variétés : le brillant et le terne.

Le *premier*, doux, souple, ductile, très pur, sert à la teinture et à faire du fer-blanc.

Le *deuxième*, impur, est peu employé. L'étain de Banca est en saumons de 30 kilogrammes environ.

III. *Étain de Malacca*, en blocs carrés avec les quatre angles retroussés, en morceaux de 500 grammes à 1 kilogramme. Ces blocs s'appellent des chapeaux. C'est le meilleur étain, surtout pour la teinture et l'étamage des glaces.

IV. *Étain du Mexique*, en blocs de 25 kilogrammes. Il est peu estimé, dur, cassant, noirâtre, doit être raffiné.

V. *Étain d'Allemagne*. Il vient de Saxe et de Bohême en blocs ou saumons. C'est le plus mauvais ; il doit être raffiné.

**Production de l'étain.** — De 45 000 à 55 000 tonnes.

L'Angleterre, l'Australie et Malacca produisent chacune 10 000 tonnes environ ; la Saxe et la Bohême, 250 tonnes à elles deux. Banca fait 4000 tonnes ; la Chine, 5 000 tonnes ; la Tasmanie, 3 000 à 5 000 tonnes.

**Alliages d'étain.** — L'étain s'allie avec presque tous les métaux pour donner des combinaisons définies. Avec le cuivre, nous les connaissons ; avec le plomb il donne des alliages durs et fusibles, et sert alors à faire des soudures et de la vaisselle. Avec l'antimoine il forme un alliage donnant un beau poli.

Avec 4 à 5 parties de plomb il donne la *potée d'étain* qui brûle et sert à faire des émaux.

Le plomb sert surtout à abaisser le prix de l'étain.

L'étain et le fer fondus se séparent en deux couches : l'une est à 21 parties d'étain pour 1 partie de fer, et elle est ductile et plus dure que l'étain ; l'autre, à 2 de fer pour 1 d'étain, est très dure et peu ductile. L'alliage avec le nickel (alliage Budi) adhère à la fonte.

Avec le mercure on a des amalgames brillants et inaltérables à l'air.

**Usages de l'étain.** — Il sert pour étamer le fer (fer-blanc), le laiton (blanchiment des épingles), le cuivre. Les trois principales applications sont : 1° *la fabrication des feuilles d'étain* ; 2° l'*étain pulvérisé* ; 3° l'*étamage des glaces*.

*Fabrication des feuilles.* — On lamine, ou on martèle, on coule l'étain sur un cylindre enveloppé de feutre et tournant. Les grandes feuilles d'étain sont ensuite martelées entre deux feuilles plus épaisses pour éviter les ruptures. Pour imprimer directement avec l'étain sur les étoffes, on délaye 360 grammes d'étain précipité par le zinc dans une solution de protochlorure d'étain dans un kilogramme de solution ammoniacale de caséine. Avec cela on imprime au rouleau ou à la planche sur tissu légèrement apprêté. On passe à la vapeur, on frotte à chaud le tissu pour faire apparaître l'éclat métallique. Ce dépôt s'appelle *argentine*.

On remplace les feuilles d'étain pur par des feuilles minces d'étain recouvrant une feuille de plomb si on veut de l'économie.

*Étain pulvérisé.* — On le fond à une température aussi petite que possible. On l'agite avec un gros pinceau jusqu'à refroidissement ou bien on le secoue dans une boîte en bois. La poudre obtenue sert à décorer des objets en bois.

Si on précipite l'étain par des lames de zinc, on a une poussière qui, appliquée sur le papier, puis lustrée, donne le *papier d'étain*.

*Étamage des glaces.* — On nettoie le verre, puis on le frotte avec un morceau de cuir et un peu d'amalgame d'étain. Alors, on étend sur une table une feuille d'étain, puis une couche de mercure, enfin on pose la glace qu'on charge de poids. On place la glace oblique (après quelques jours) pour que le mercure en excès coule. L'amalgame adhérent contient 4 parties d'étain et 1 partie de mercure. Actuellement on argente plutôt les glaces (Voir Knab, *loc. cit.*).

# PLATINE Pt = 194,8

HISTORIQUE. — Le platine a été connu probablement des Grecs et des Romains qui appelaient *plomb blanc* un métal grisâtre aussi lourd que l'or.

En 1735, Don Antonio Ulloa, qui alla au Pérou avec les académiciens français, trouva des pépites en Colombie, à Choso et à Barbacoas, sur les bords du fleuve Pinto.

Le métal fut examiné par Wollaston, puis par Scheffer (directeur de la Monnaie de Stockholm), qui l'appela *or blanc*. Le mot platine vient de *plata* (argent), nom espagnol donné par les mineurs de la Nouvelle-Grenade.

En 1749, Charles Wood a décrit le platine qui fut étudié ensuite par Lewis, Margraff, Macquer, Sainte-Claire-Deville et ses collaborateurs de l'École normale supérieure, etc.

**Propriétés.** — Le platine est un métal mou, malléable, étirable en fils d'un diamètre de $\frac{1^{mm}}{1200}$ si on l'a enveloppé d'argent, puis étiré et que l'on a ensuite dissous l'argent.

Il est tenace et peu dilatable. C'est le plus lourd des métaux usuels, D = 21,48 à 21,50, et 21,8 s'il contient de l'iridium.

Il fond à 1 775° (Violle) ; il absorbe l'oxygène et roche par refroidissement. Il est soudable à lui-même à haute température comme le fer.

On le trouve en lingots ; il s'obtient en feuilles (par fusion ou martelage). On peut l'avoir poreux ou très divisé (*mousse*, ou *noir*, ou *éponge*).

La mousse s'obtient par calcination du chloroplatinate d'ammoniaque.

Le noir est préparé par l'introduction d'une lame de zinc dans une solution acide de chlorure de platine ou en faisant bouillir du chlorure de platine avec du carbonate de soude, du sucre et de l'eau. On lave ensuite avec de l'alcool, de l'acide chlorhydrique, de la soude et de l'eau. On peut encore l'obtenir en versant du chlorure de platine dans un mélange bouillant de 15ᵖ de glycérine et de 10ᵖ de lessive de potasse.

La mousse fait détoner le mélange d'hydrogène et d'oxygène ; le noir est plus actif, il absorbe 745 fois son volume d'hydrogène et 250 fois son volume d'oxygène et provoque l'acétification de l'alcool. Le platine est inaltérable dans l'oxygène à température même très élevée.

Le chlore, le soufre, le carbone, l'attaquent lentement, mais le phosphore, l'arsenic et le silicium réagissent facilement.

Les acides faibles n'ont pas d'influence, à moins d'être additionnés d'eau oxygénée.

Les acides forts très concentrés, tels que l'acide sulfurique, l'attaquent assez bien.

**État naturel.** — Le platine se trouve à l'état métallique mais pas absolument pur ; il est allié à l'or, au palladium, à l'iridium, à l'osmium, au rhodium, au ruthénium, au fer, au cuivre, au plomb, à l'osmiure d'iridium, au fer chromé, au fer oxydulé, au fer titané, à la silice, au rubis spinelle, à la zircone.

On le rencontre en petits grains, pas cristallins. Dur. = 4,45 et D = 17,2 à 17,8. A cette température il est alors ductile ; quelquefois, il forme des pépites pesant jusqu'à 5 et 11 kilogrammes (Oural).

Les meilleurs gisements sont en : Colombie, Brésil, Pérou, Birmanie, Oural, Haïti, Bornéo, Australie, un peu en Norvège, en Laponie (sables du fleuve Ivalo) ; en Westphalie, près d'une mine de plomb (Ibbembüren) ; dans les Alpes Dauphinoises, en Isère, dans les pyrites et galènes ; en Savoie (mêmes minerais).

M. Stanislas Meunier (*C. R.*, février 1894) repousse aujourd'hui l'idée que les roches métalliques dérivent d'un procédé de fusion ignée. Il y a identité d'allure entre le platine terrestre et les grenailles météoriques, d'après ce savant.

Dans les provinces de Québec et d'Ontario, le platine est sous forme d'arséniure de platine. Il est mélangé à l'or.

Les gisements de platine des monts Oural (dans deux districts du gouvernement de Perm) sont les seuls du monde entier où ce métal se rencontre en grains. La richesse des sables platinifères est très variable ; ces sables contiennent souvent de l'or. On a trouvé une pépite pesant $2^k$,26756.

L'extraction du *minerai brut* a été de 4319 kilogrammes en 1886, et 4357 kilogrammes en 1887.

Le marché du platine est à Londres.

Dans l'Oural, on additionne le platine d'iridium (10 p. 100) pour le rendre plus dur et plus résistant aux réactifs chimiques.

Le minerai de platine de l'Oural est presque complètement exporté à l'état brut.

En 1890, le nombre des ouvriers travaillant aux mines de platine s'élevait à 6 000.

La production dans le monde en 1900 a été 165 900 onces, dont 153 000 onces pour la Russie et 11 500 onces pour la Colombie.

Paris prépare par an environ 129 kilogrammes de platine provenant de 184 kilogrammes de minerai.

Le prix à Londres à la fin de 1900, était 75 schillings par once.

Le prix du platine, assez variable d'ailleurs, a triplé depuis vingt ans.

**Préparation mécanique du minerai.** — On enrichit par lavages à cause de la grande densité du platine. On arrive à avoir des sables à 85 p. 100 de platine.

On n'a pas recours à l'amalgamation, à moins que l'on se propose de séparer l'or du platine sur lequel le mercure n'a pas d'action.

## MÉTALLURGIE DU PLATINE

### Traitement par voie humide.

**Procédé de Wollaston.** — Il est fondé sur ce que le platine est soluble dans l'eau régale qui ne dissout pas l'osmiure d'iridium.

On prend, pour 12$^{p}$ de minerai, le mélange suivant :

| | |
|---|---|
| $AzO^3H + 4\,H^2O$ (acide du commerce) | 4 parties. |
| HCl | 15 — |
| $H^2O$ | 15 — |

On fait l'attaque au bain de sable.

Le liquide est chauffé dans un vase en terre.

On commence à froid. L'opération dure quatre jours. Il reste 2$^{p}$ (1/6 du minerai) insoluble.

Ce résidu est composé d'osmiure d'iridium et de silice.

La solution est traitée par 4$^{p}$ de sel ammoniac et 20$^{p}$ d'eau. On a un précipité de chloroplatinate d'ammoniaque. On filtre.

La liqueur est traitée par des barreaux de fer qui précipitent tout moins le fer.

On redissout la partie insoluble dans l'eau régale. On reprécipite par le chlorhydrate d'ammoniaque. On sèche et on décompose par la chaleur le chloroplatinate, et il reste de l'éponge de platine.

On la soumet à un violent feu de forge et on la comprime.

**Procédé russe.** — La solution du minerai dans l'eau régale est traitée par l'eau de chaux, de manière que la réaction reste acide. Le rhodium, le cuivre, le fer, le palladium se précipitent sous forme d'oxyde.

Le platine et des traces de palladium et d'autres métaux restent en solution.

On filtre, on évapore. Le chloroplatinate de calcium est calciné. Il reste le platine et le chlorure de calcium qu'on enlève par l'eau.

Le platine est lavé, attaqué par l'acide sulfurique, puis la solution est traitée par le sel ammoniac qui donne du chloroplatinate d'ammoniaque qui se précipite, et une liqueur renfermant les autres métaux.

### Traitement par voie sèche.

**Procédé Janetti.** — Janetti, orfèvre à Paris, avait autrefois donné un procédé consistant à traiter 1$^{p}$ de minerai par 2$^{p}$ d'acide arsénieux et une quantité suffisante de potasse. On avait un *arséniure* de platine (mélangé d'autres métaux).

On *le* grillait pour chasser l'arsenic et on avait du platine que l'on forgeait au rouge. Le platine ainsi préparé était impur.

**Procédé Deville et Debray.** — Ces savants voulaient avoir un alliage de platine, d'iridium et de rhodium qui peut servir aux usages du platine. On chauffait au chalumeau à gaz d'éclairage.

On chauffe au rouge le four qui est en chaux vive. On y verse le minerai additionné de chaux en poudre (le tout déjà chauffé).

On opère alors en flamme oxydante. L'oxyde de fer se produit et disparaît dans la chaux qu'il imbibe.

Les autres métaux donnent des composés volatils ou pulvérulents (il faut un bon tirage, car l'acide osmique est très toxique) qui sont entraînés dans la hotte. On ajoute plusieurs fois du minerai et de la chaux.

A la fin, on a la cavité pleine de platine titrant 92 p. 100.

Il faut 400 litres d'oxygène pour faire 1 kilogramme de platine. On peut faire couler le métal dans une autre coupelle en chaux qui réabsorbe le fer insuffisamment absorbé par la première; c'est de l'affinage.

**Traitement par coupellation.** — Deville et Debray ont couvert la sole d'un four à réverbère en calcaire argileux d'une couche de galène, puis ils ont versé parties égales de minerai, de galène et de plomb en morceaux. Ils ont recouvert le tout de galène et chauffé en flamme réductrice. Le plomb prend le platine et laisse l'osmiure d'iridium. On rend alors la flamme oxydante. Une scorie de fer oxydé et de chaux se forme et surnage. On l'enlève. On pèche l'alliage de plomb et de platine liquide, avec des poches en fer, et on le coule en lingots.

On le chauffe dans un four à réverbère oxydant. De l'oxyde de plomb se forme et il se produit un alliage qui n'est plus fusible et qui contient 20 à 25 p. 100 de plomb.

On met ce nouvel alliage dans des coupelles d'os calciné et l'on chauffe en flamme oxydante dans un moufle. De la litharge se forme et disparaît dans la coupelle. Il reste alors du platine avec un peu d'iridium.

**Traitement mixte** (Deville et Debray). — On évapore à sec la solution du minerai dans l'eau régale. On a une poudre rouge que l'on met dans un creuset de platine ou de terre. On chauffe modérément, ce qui réduit le platine à l'état métallique et laisse les oxydes de palladium et de rhodium. On traite par l'eau. Le platine en poudre dense se sépare bien.

**Fusion du platine.** — Dans l'appareil de Deville et Debray, on peut fondre jusqu'à 100 kilogrammes de platine. On consomme 100 litres d'oxygène par kilogramme de platine. Le four est mobile autour d'une charnière pour la coulée. On coule dans des lingotières en chaux ou en fer forgé, mais alors on place au fond une feuille de platine de 1 millimètre d'épaisseur pour que le jet ne perce pas le moule de fer.

E. Zurn, à Berlin (brevet allemand n° 107525 du 15 décembre 1898), a pris un brevet pour isoler le platine de ses minerais par voie électrolytique.

Le minerai forme l'électrode positive. On se sert d'un courant alternatif. Le bain est formé de carbonate ou carbamate d'ammoniaque. On a des sels de platine qui donnent la mousse de platine par calcination.

E. Priwoznik (*Œsterr-Zeits*, Berg. u. Hüttenwesen, 1899, 356) a imaginé une méthode pour retirer le platine des déchets d'or. On traite ces déchets par l'acide nitrique pour dissoudre l'argent. (Il se dissout également un peu de platine à l'état de platinonitrite d'Ag.) L'or est dissous par l'eau régale (HCl,

100 vol.; $AzO^3H$, 43 vol.; $H^2O$, 143 vol.). Le métal se recouvre de chlorure d'argent arrêtant l'action de l'eau régale; on décante, on lave à l'ammoniaque et on recommence le traitement à l'eau régale six fois. Le platine reste. La petite quantité de platine dissoute dans l'eau régale est précipitée par le chlorhydrate d'ammoniaque après que l'on a chassé l'acide nitrique.

Pour essayer un échantillon de platine, de ses minerais ou de ses alliages, Edmond H. Miller propose la méthode suivante :

L'alliage de platine (1 gramme) est mélangé avec du plomb pur et est scorifié à feu vif. On a un bouton malléable (12 grammes environ) que l'on traite par 200 centimètres cubes d'acide nitrique de densité = 1,08. Le résidu est filtré, lavé, séché, calciné dans une capsule de porcelaine pendant 10 minutes au moufle. Après refroidissement, on traite par l'acide nitrique de densité = 1,08 pendant quelques minutes, puis on lave, sèche, calcine et pèse. Cette partie pesée est traitée par l'eau régale diluée (1$^p$ d'eau régale pour 3$^p$ d'eau) pendant quelques minutes. L'or et le platine se dissolvent. Le résidu est calciné et pesé : c'est à la fois l'iridium et l'osmiure d'iridium. On traite par l'eau régale concentrée qui dissout l'iridium seul. On pèse.

L'or est précipité par le zinc après précipitation incomplète du platine par le chlorhydrate d'ammoniaque, puis coupellé avec de l'argent pour éliminer le platine et traité par de l'acide nitrique de densité = 1,16 et de densité = 1,26. On pèse l'or.

On peut encore précipiter l'or de sa solution chlorhydrique par l'acide oxalique après avoir chassé l'acide nitrique par évaporation. Pour les minerais pauvres, on traite dans un creuset un mélange composé de 2$^p$ de minerai, 2$^p$ de litharge, 2$^p$ de carbonate de soude, 20 grammes de borax, 4 grammes de crème de tartre. On recouvre le tout d'une couche de 1 centimètre d'épaisseur de sel marin. Après fusion, on obtient un bouton que l'on traite comme précédemment. (*The School of mines Quarterly*, nov. 1895.)

## PRÉPARATION DE L'IRIDIUM

L'iridium est un métal dur presque comme du rubis. Sa densité est 22,3. Il est devenu industriel en Amérique. Pour le préparer on part de l'osmiure. On met 1$^p$ osmiure + 2$^p$ azotate de baryte et on chauffe au rouge (creuset de terre).

On pulvérise, on jette dans l'eau froide, on attaque par l'acide nitrique; on recueille l'acide osmique volatil dans l'ammoniaque. On ajoute de l'acide chlorhydrique. On filtre. L'eau mère est additionnée d'eau, puis de chlorhydrate d'ammoniaque. Il se précipite des chlorures doubles qu'on recueille, dessèche, calcine, puis on traite le résidu par l'eau régale faible qui ne dissout que le platine.

On obtient ainsi l'iridium.

La liqueur dans laquelle se sont précipités les chlorures doubles est évaporée à sec.

Le résidu additionné de sulfhydrate d'ammoniaque et de soufre en fleur est calciné en vase clos. Il se forme des sulfures de fer et de cuivre et le pall dium et le rhodium restent métalliques. Il faut les séparer.

On attaque par l'acide nitrique qui dissout le palladium et les sulfures de fer et de cuivre et pas le rhodium.

La dissolution du palladium est évaporée puis calcinée. On obtient un résidu contenant le palladium et les oxydes de fer et de cuivre qu'on reprend par l'acide chlorhydrique faible.

Le phosphore chauffé avec l'iridium au rouge blanc donne une masse contenant 7,5 p. 100 de phosphore. Si on chauffe le métal au rouge, puis au four électrique, le phosphore s'en va et on peut fondre et couler l'iridium en lames de $0^m,008$ d'épaisseur.

Comme l'iridium est très dur, il sert à remplacer le rubis des filières à étirer l'or; il remplace l'agate des balances. Il sert à faire la pointe très réfractaire des crayons électriques. On a dit aussi qu'il peut servir à faire des dépôts galvaniques.

MM. A. Joly et Leidié ont publié à l'Académie des sciences (1er juin 1891) une note sur la séparation des métaux du platine. Cette séparation est basée sur l'emploi de l'azotite de potassium ajouté à doses progressives à la température de 60°. Le platine est d'abord précipité; on le sépare après refroidissement. On chauffe, puis on ajoute une deuxième portion d'azotite. Il se forme un précipité cristallin de rhodium entraînant le plomb, le bismuth et l'étain. On filtre, on ajoute de l'azotite pour rendre la liqueur alcaline et on fait bouillir; le cuivre et le fer sont précipités. On filtre, et il reste le palladium en solution avec un peu de platine, si le mélange contenait peu de ce dernier métal. On sépare alors par les méthodes connues (1).

**Usages du platine.** — On l'emploie pour faire des objets de laboratoire, des feuilles, fils, creusets, pinces. Dans l'industrie, il sert à faire des cornues à distiller l'acide sulfurique, des bijoux, des lampes; il sert à la décoration de la porcelaine, il donne des tons gris.

Il a servi à la frappe des monnaies en Russie de 1824 à 1834; il a été retiré de la circulation en 1845. Il sert aux lampes des mineurs parce qu'il est incandescent, lorsqu'il est en contact avec certains gaz qu'il condense (gaz-platine de M. Gillard en 1846; l'appareil consistait en une corbeille de platine mise dans une flamme dans laquelle elle devenait brillante).

Le cuivre et ses alliages peuvent seuls recevoir une couche de platine qui les protège; le fer, le zinc, le plomb et l'étain ne se prêtent pas au platinage.

Le platinage, comme la dorure, se fait au trempé ou par voie galvanique.

(1) Voir aussi : *Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins des métaux du groupe du platine* et *Composés de l'iridium* (note à l'Académie des sciences, le 17 juin 1895, de MM. Joly et Leidié). — *Sur une méthode générale de séparation des métaux qui accompagnent le platine* (note de M. E. Leidié à l'Académie des sciences, le 26 novembre 1900). — *Sur l'action du phosphore sur le platine* (note de M. Granger à l'Académie des sciences, le 28 décembre 1896). — *Nouveau procédé d'attaque du platine. Préparation des bromoplatinates d'ammonium et de potassium* (note de M. G. Méker à l'Académie des sciences, le 13 décembre 1897). — *Nouveau procédé pour utiliser les résidus de l'extraction du platine, résultant de l'extraction du platine des minerais de platine*, par Moris, (br. 283463, 28 novembre 1898-2 mars 1899). — *Procédé pour précipiter à la surface de métaux ou d'autres corps conducteurs de l'électricité des dépôts de platine ou d'alliages de platine et d'autres métaux*, A.-W. Ringstroem, à Stockholm (br. suédois 10494, 27 mai 1898). — *Nouveau procédé de fabrication des plaques de platine, d'or et d'argent*, par Bourdillon, à Marseille (br. 299193, 1er septembre 1899-12 décembre 1899).

# CHAUX, MORTIERS ET CIMENTS

## CHAUX HYDRAULIQUES

Historique. — Il y a cent ans, on se servait, comme mortiers hydrauliques, de mélanges de chaux grasses et de pouzzolane préparés empiriquement. Il y avait bien quelques faits connus relatifs aux propriétés de telle ou telle chaux, mais pas de théorie établie, malgré les travaux de *Guyton de Morveau* et de *de Saussure*.

Pendant que *Vicat* accomplissait les importantes recherches qui ont illustré son nom (1812-1818), *Collet-Descotils* faisait remarquer que la silice se combinait à la chaux à haute température et que c'est à cette combinaison qu'est due l'hydraulicité de la chaux.

C'est cependant Vicat qui démontra ce fait d'une façon définitive en faisant voir qu'une chaux n'est jamais hydraulique si elle ne contient pas de silice, et qu'on peut toujours lui donner cette propriété en la cuisant avec de l'argile ; qu'enfin le fer, le manganèse, la magnésie n'ont pas de rôle essentiel dans la propriété en question et peuvent manquer en totalité, sans compromettre la qualité du produit. L'alumine, sans être indispensable, est cependant un composé qui favorise la rapidité du durcissement de la chaux.

Les travaux de Vicat furent communiqués par lui sans qu'il cherchât à en profiter pécuniairement et, dès 1845, les témoignages flatteurs (Arago) et des avantages matériels pour l'État (200 millions de francs économisés dans les services publics) furent sa récompense.

Vicat a appelé *indice d'hydraulicité*, le rapport de la quantité d'argile à celle de la chaux dans le produit provenant de la cuisson des calcaires argileux.

Il a divisé les chaux en :

1° *Faiblement hydrauliques*, d'indice 0,10 à 0,16, provenant de calcaires contenant 5,3 à 8,2 p. 100 d'argile ;

2° *Moyennement hydrauliques*, d'indice égal à 0,16 jusqu'à 0,31, venant de calcaires possédant 8,2 et jusqu'à 14,8 d'argile ;

3° *Hydrauliques proprement dites* ; leur indice varie de 0,31 à 0,42. Le calcaire avant cuisson renfermait 14,8 à 19,1 d'argile ;

4° *Éminemment hydrauliques*, d'indice compris entre 0,42 à 0,50 et avec 19,1 à 21,8 d'argile dans le calcaire générateur.

| | | |
|---|---|---|
| Le temps de prise est de..... | 16 à 30 jours pour | (1°). |
| Il est de..... | 10 à 15 — | (2°). |
| Il est de..... | 5 à 9 — | (3°). |
| Et de..... | 2 à 4 — | (4°). |

Il y a, en plus de ces chaux, des *ciments à prise lente* avec indice variant de 0,50 à 0,65 avec 21,8 à 26,7 d'argile, et les *ciments à prise rapide* pour lesquels l'indice est 0,65 jusqu'à 1,20 et le pourcentage en argile de 26,7 à 40.

En pratique, on emploie les qualités correspondant à (2°) et à (3°).

Il y a des chaux que l'on appelle éminemment hydrauliques, dont l'indice est 0,42, mais qui font prise en moins de deux jours (chaux du Teil, par exemple).

Il est évident que la composition n'est pas tout; la fabrication influe sur les propriétés hydrauliques.

Vicat a montré qu'avec de l'argile et du carbonate de chaux, on pouvait faire des produits artificiels possédant toutes les propriétés des chaux naturelles; mais cette fabrication n'a pas prévalu partout parce qu'on a trouvé dans la nature des calcaires argileux se prêtant très bien à la production de bons produits hydrauliques.

Vicat (1) a fait des recherches statistiques sur les substances calcaires à chaux hydraulique et à ciment naturel. Il a signalé, en France, neuf cents emplacements de carrières; mais comme la composition n'est pas constante et la fabrication délicate, il n'y a pas un très grand nombre d'exploitations vraiment recommandables.

**Fabrication des chaux hydrauliques.** — On ne fait plus de *chaux hydraulique artificielle* que chez Fauh, aux Moulineaux, près Paris. C'est l'ancienne usine de Brillant et Saint-Léger, fondée en 1826. On y mêle 1 partie d'argile avec 5 parties de craie pure extraite en galeries. Le mélange est fait par des malaxeurs verticaux et la pâte découpée en pains est séchée et cuite dans des fours coulants ou continus. On fait, dans cette maison, 15000 à 20000 tonnes par an.

Le reste de la fabrication est le même que pour les chaux hydrauliques naturelles dont nous allons nous occuper.

La fabrication comprend : la *cuisson*, l'*extinction*, le *blutage* et la mise en sacs (*ensachage*).

Il faut aussi attacher une grande importance à l'*extraction* du calcaire, qui se fait soit à ciel ouvert (au Teil) ou en galeries (à Paviers). On peut faire l'abatage à la poudre.

Au Teil, on mettait jusqu'à 12000 kilogr. de poudre dans un trou de mine et l'on avait alors l'avantage d'obtenir un produit plus homogène, parce qu'il représentait une grande masse de matière venant de bancs différents.

Il faut constamment analyser des prises d'essai du calcaire, dont la composition varie surtout dans le sens de la verticale sans changement apparent d'aspect; les parties les plus argileuses sont cependant plus onctueuses au toucher.

Il est avantageux que le fond de la galerie d'exploitation soit à un niveau supérieur et peu éloigné du gueulard des fours (2).

Occupons-nous de la cuisson.

Elle se fait dans des fours à cuve chauffés par un foyer latéral, lorsque l'on

(1) *Vicat*, chez Carilian-Gœury et V. Dalmont, à Paris, 1853.

(2) Voy. Bonnami, *Fabrication et contrôle des chaux hydrauliques et des ciments*, Gauthier-Villars, Paris, 1888.

brûle des houilles à longue flamme comme dans les fours de *Fahnehjelm*, de *Paar* ou de *Rüdersdorf*, ou dans des fours à cuve dans lesquels on mêle le combustible (houille à courte flamme ou anthracite) avec le calcaire, comme dans le four du *Teil*, ou de *Malain*, ou des *Louvières*, de *Marans* ou de *Schoffer*.

Dans les fours à longue flamme, le calcaire est introduit par une ouverture latérale débouchant dans la partie supérieure et tronconique du four, dont la forme est à peu près cylindrique.

Dans le four de *Fahnehjelm*, il faut 200 à 280 kilogr. de houille pour 1000 kilogr. de chaux cuite, et l'on obtient 10000 à 30000 kilogr. de substance par vingt-quatre heures, selon les dimensions du four.

Les fours à courte flamme ont, en général, une forme ovoïde et une hauteur de 7 à 13 mètres. Dans le cas de la grande hauteur, les dimensions des diamètres sont $3^m,50$ et 4 mètres au ventre et $1^m,50$ à 2 mètres au gueulard; le plus grand diamètre de la grille oblongue est de $2^m,70$. Chaque four fait 18 tonnes de chaux en vingt-quatre heures, s'il a 75 mètres cubes de capacité, avec une dépense de 130 à 140 kilogr. de combustible par tonne de chaux produite.

Ces fours sont plus économiques et donnent un produit plus régulier que ceux à longue flamme.

Le gueulard est muni d'un couvercle, et le talent de l'ouvrier qui dirige l'opération est de maintenir à la hauteur convenable la zone de cuisson. On amène le combustible et le calcaire par couches en les introduisant par le gueulard, et on fait couler de temps en temps la chaux cuite par la partie inférieure. Quand l'indice de la chaux est peu élevé, on doit cuire plus fortement.

Le calcaire séjourne deux à quatre jours dans le four.

Dans le four Schoffer, l'introduction du combustible se fait par des conduits obliques spéciaux.

L'opération la plus importante dans cette fabrication est l'*extinction*; c'est d'elle que dépend la qualité du produit. Elle a été fort bien étudiée par *Le Châtelier* (1).

Un procédé consiste à emporter dans les wagonnets la chaux cuite et de la répandre sur des aires d'extinction où elle reçoit en pluie fine 15 à 20 p. 100 de son poids d'eau dont elle garde 7 à 8 p. 100. Il ne faut pas noyer un morceau par une masse d'eau ajoutée en excès. Puis, il faut réunir en tas la chaux réduite en poudre par l'action de l'eau *pendant qu'elle est encore chaude*.

Les chaux sont d'autant plus longues à se réduire en poudre que leur indice est plus élevé ; ce temps peut atteindre dix, quinze et même vingt jours.

Il est dangereux d'employer des chaux qui ne sont pas bien éteintes et blutées, lorsqu'elles sont livrées en grains trop gros, parce que le centre des morceaux ne prend l'eau que dans la suite, fait gonfler le grain et peut produire la désagrégation des maçonneries.

L'extinction comprend quatre phases (Le Châtelier) :

1° Tout d'abord l'eau est absorbée par capillarité sans action chimique. Il ne faut pas mettre plus d'une fois et demie la quantité d'eau qui doit rester fixée.

(1) Le Chatelier. Extinction et silotage des chaux et ciments. *Bull. de la Soc. d'Encourag. p. l'Ind. nat.*, janvier 1895.

parce que l'excès d'eau se fixerait sur le silicate de chaux et lui ferait perdre la propriété de durcir d'une part, et que, d'autre part, l'évaporation de trop d'eau refroidirait la masse.

2° La chaux aussitôt mouillée doit être relevée sur le tas formé de matière précédemment traitée et encore chaud. Alors l'hydratation de la chaux vive commence et le dégagement de la chaleur est notable. L'extinction se produit et aussi forcément la vaporisation de l'eau non encore combinée, dont une partie se dégage dans l'air et l'autre gagne les parties profondes du tas et achève l'extinction. Les dimensions du front du tas doivent être telles que son refroidissement par les parties latérales ne soit pas trop rapide. Il a en général 3 mètres.

3° Dans la troisième phase, une partie de la chaux non éteinte encore dans la seconde reçoit de la vapeur d'eau provenant des nouvelles quantités de matières humides ajoutées au tas, mais, comme la température s'abaisse, une partie de cette vapeur d'eau pourra se fixer sur les silicates même en présence de chaux vive, au moins pendant quelque temps.

4° Mais, lorsque le silicate de chaux hydraté reste en présence de chaux vive, il lui cède petit à petit son eau, parce que la tension de la vapeur d'eau pour le silicate hydraté est plus grande que celle de l'hydrate de chaux à la même température. Il faut une quinzaine de jours dans les usines pour que cette action soit complète.

Si l'extinction était obtenue plus rapidement (quarante-huit heures, dans certaines usines), c'est que la chaux aurait été mal cuite ou trop siliceuse; donc, de toute manière, une extinction trop rapide est le résultat d'une mauvaise fabrication.

Après l'extinction vient le *blutage*.

C'est le passage de la substance éteinte au travers d'une grille de 2 à 3 centimètres d'écart entre chaque barreau, puis au travers de cylindres rotatifs polygonaux de toile métallique dont l'axe est un peu incliné sur l'horizon, de manière que la matière introduite du côté le plus élevé chemine et aille tomber à la partie la plus basse. Les parties qui ont ainsi parcouru toute la longueur du cylindre sont les *incuits* et les *surcuits*, et les parties fines bien éteintes ont passé à travers les mailles de la toile métallique qui forme la surface du cylindre.

De là elles sont recueillies dans une trémie et tombent dans des sacs tarés que l'on ferme et que l'on plombe.

Quelquefois, on mêle d'abord cette chaux blutée à des *grappiers* éteints et moulus.

On fabrique dans certains endroits ce que l'on appelle de la *chaux lourde*. Elle est fournie par la forte cuisson de calcaires d'indice élevé, éteinte comme d'habitude, mais blutée après six à sept jours d'extinction. On prend *ce qui ne passe pas au blutage* (les parties fines sont recueillies comme chaux légères), soit 30 p. 100 du produit, que l'on moud aux meules écartées entre elles de 10 à 15 millimètres.

Les parties tendres constituent la *chaux lourde*; les parties dures sont broyées et livrées au commerce comme ciment.

On fait encore des chaux plus économiques (dans la région de Tournai prin-

cipalement) en arrosant la chaux sortant du four, la mettant ensuite en tas, tamisant deux jours après. Les parties non éteintes, qui forment des morceaux plus durs, sont tamisées à part puis réunies au reste et ensaché. On a des produits mauvais, surtout si on ne les laisse pas longtemps en sacs.

On appelle *grappiers* tout ce qui échappe à la pulvérisation par extinction dans une opération bien conduite, c'est-à-dire une substance renfermant des calcaires non cuits, de la chaux noyée et déjà prise et des grains foncés de silicates durs qui peuvent servir de ciment. On pulvérise ces grappiers et on les vend séparément comme ciments à prise lente, ou bien on les mêle à la chaux pour en élever l'indice.

Avec des calcaires à indice élevé, on peut avoir jusqu'à 30 p. 100 de grappiers.

**Propriétés des chaux hydrauliques.** — Les chaux hydrauliques renferment toutes de la silice, de la chaux, de l'alumine, de l'oxyde de fer, de la magnésie et de l'eau, souvent des sulfates et quelques traces d'autres éléments fixes dont l'ensemble n'atteint pas 1 p. 100.

Le temps qu'une chaux hydraulique de bonne qualité met à *faire prise* sous l'eau dépasse rarement trois jours; celle du Teil ne prend que vingt-quatre heures.

L'alumine raccourcit le temps de prise; c'est elle qui est la cause que les chaux de *Marans*, qui renferment 6 p. 100 d'oxyde d'aluminium, font prise malgré leur faible indice (0,32) aussi vite que des chaux d'indice élevé (0,40).

Si une chaux est le siège d'une élévation de température pendant la prise, c'est qu'elle contient des parties non éteintes et n'est pas bonne.

La densité d'une chaux varie entre 2,5 à 2,8. C'est là la densité vraie; mais celle que l'on prend d'habitude est relative au produit mis sans tassement dans un vase quelconque.

Elle est alors de 0,5 à 0,8, ce qui montre combien la finesse de la poudre intervient dans la détermination, qui n'a d'intérêt que si elle est complétée par des essais sur les parties solubles dans l'acide chlorhydrique et dans la potasse. Une chaux lourde sera mauvaise si elle renferme des parties sableuses qui sont inertes ou nuisibles.

La *finesse* des chaux bien fabriquées est telle qu'elles ne laissent que 20 à 25 p. 100 de résidu sur le tamis de 4 900 mailles et 3 à 6 p. 100 sur celui de 900 mailles par centimètre carré.

La *résistance* des chaux n'atteint une dureté considérable qu'après un certain temps de prise qui est de un mois environ pour les chaux légères. Cette dureté n'atteint son maximum qu'après six mois et souvent qu'après deux ans.

La résistance de la chaux de Marans ($d = 0,45$) est de 13 kilogrammes par centimètre carré après un an; elle est quatre fois moindre après un mois. Avec les chaux lourdes on obtient des nombres plus élevés ($23^{kg},5$ après un an et demi avec la chaux pure de l'usine Pavin de Lafarge).

Il faut aussi tenir compte de la nature des eaux dans lesquelles doivent séjourner les produits. Ainsi, certains échantillons résisteront mieux dans

l'eau douce que dans l'eau de mer et *vice versa*. La question à ce point de vue doit être tranchée par des expériences, car si la présence de chaux libre paraît accroître la résistance dans l'eau de mer surtout pendant un certain temps, elle peut aussi ensuite être la cause d'une chute considérable dans la dureté du produit.

*Le Châtelier* a remarqué qu'il était avantageux d'employer l'eau chaude dans les essais de laboratoire relatifs à la résistance des chaux, parce qu'ainsi, selon lui, les produits défectueux sont affaiblis tandis que les autres durcissent davantage et plus vite, ce qui met en évidence leur bonne qualité.

Ainsi, l'essai à froid, pour une chaux du Teil, qui donnait $12^{kg},5$ pour la valeur de l'effort d'écrasement d'un cylindre de 2 centimètres de hauteur et de diamètre, donnait $69^{kg},0$ au bout du même temps (une semaine) lorsque l'essai avait été fait avec de l'eau à 80°.

Pour une chaux médiocre, les nombres correspondants étaient 8,0 et 7,5, c'est-à-dire presque égaux entre eux.

La résistance à la traction est cinq à six fois moindre que celle à la compression (1).

Les mortiers de chaux sont assez vite désagrégés par la gelée, surtout dans les premiers jours de leur durcissement. Les chaux lourdes, qui demandent moins d'eau pour le gâchage, sont meilleures à ce point de vue.

Il est à remarquer que les mortiers de chaux qui réussissent pour les travaux faits dans la Méditerranée s'altèrent trop dans l'Océan pour être employés (Coustolle et Viennot). Cela tient aux marées plus accentuées dans l'Ocean qui font que les maçonneries sont alternativement soumises à l'action de l'air et de l'eau, alternance qui provoque la décomposition des mortiers de chaux (2).

D'ailleurs ces mortiers sont poreux et laissent l'eau qui les baigne pénétrer dans leur masse (3).

Comme il est très difficile de faire en moins de quatre semaines des essais sérieux sur des chaux hydrauliques, on n'en fait pas, et on vérifie seulement leur provenance. Sauf celles de Marans, on n'emploie que les chaux lourdes pour les constructions de l'État.

La classification de Vicat n'est plus usitée.

Les fabriques françaises les plus réputées sont d'abord celle du Teil, presque aussi importante à elle seule que les autres réunies.

Dans le Midi, on trouve l'usine de *Contes-les-Pins* près de Nice, celle de Romain Boyer et C^ie^ à Marseille, celles de *Saint-Astier* dans la Gironde.

Dans l'Ouest, on doit citer les usines de Nivet à *Marans*, d'*Échoisy*, d'Huguet à *Paviers*, de *Senonches*.

Dans le Centre, les fabriques des environs de *Beffes* (Cher) ont pris un grand développement.

Dans l'Est, ce sont les usines de *Louvières*, de *Vitry*, de *Ville-sous-La-Ferté*, d'Ancy-le-Franc, de *Clairvaux* (Société des chaux de l'Aube), de Xeuilley.

(1) Voir DURAN-CLAYE, *Chimie appliquée à l'art de l'ingénieur*. Baudry et C^ie^, édition de 1885, Paris.

(2) Journal *le Ciment*, n^os^ 3, 4 et 5, 1896.

(3) Note de M. EQUER à la commission des ciments, séance du 27 juillet 1890.

Dans l'Ain, à *Virieu-le-Grand*, à *Béon*, à *Bons*, et dans l'Isère, à *Montalieu* et à *Bouvesse* on fabrique des chaux très lourdes (densité apparente = 1). Elles font prise en six à huit heures.

On fabrique à peu près pour 600 000 tonnes de chaux lourde par an, en France. On ne peut pas savoir la quantité de chaux légère produite.

Le prix est de 8 à 12 francs la tonne à l'usine. Les meilleures qualités peuvent atteindre 14 à 15 francs.

Marseille et Cette sont les principaux centres d'exportation des chaux du Midi. Celles de l'Est sont surtout envoyées en Suisse (1).

## CIMENTS ARTIFICIELS

### Ciment Portland.

Historique. — Le ciment Portland passe pour avoir été découvert en 1821 par *Joseph Apsdin*, briquetier du comté d'York, mais *Maurice Saint-Léger* avait pris un brevet tout à fait semblable en France, six ans auparavant. Il faut aussi citer la fabrique de Frost établie en 1825 à Swans-Combe.

On commença à employer ce ciment en France vers 1850, mais son usage ne se substitua à celui de tous les ciments connus que vers 1860, à la suite des travaux de Grant.

Le premier produit de cette espèce bien fabriqué l'a été d'abord à l'état d'essai (1846), puis de produit courant (1848-1850), par *Dupont et Demarle* dans leur usine de Boulogne-sur-Mer.

Cette industrie a pénétré en Allemagne en 1852. Elle y est devenue si prospère que c'est dans ce pays que la moitié du Portland produit dans le monde entier est fabriquée; ce développement rapide date de 1875 dans les pays germaniques.

Le nombre des usines s'est multiplié aussi en France depuis 1880.

L'Europe, le Japon et les États-Unis font environ 5 millions de tonnes de Portland par an.

Les savants qui ont le plus contribué à accroître nos connaissances sur cette question sont *Vicat* et *Le Châtelier* et les ingénieurs du corps des ponts et chaussées, et particulièrement MM. *Guillain*, *Vétillart* et *Duran-Claye*. C'est Guillain qui a fondé le laboratoire de Boulogne et Duran-Claye qui a longtemps dirigé celui de l'École des ponts et chaussées. A l'étranger, nous citerons les noms des savants Paxley et Scott (Angleterre), Pettenkofer, Fuchs et Michaëlis (Allemagne), Tetmayer (Suisse), Bélélubsky (Russie), etc.

Les fabricants les plus célèbres sont *Demarle*, *Famchon* (France), *Dickerhoff*, *Schott-Mayer* (Allemagne), *Leslie*, *Marclay* (États-Unis), etc.

*Fabrication.* — La fabrication consiste à cuire jusqu'à commencement de vitrification un mélange homogène d'argile et de calcaire.

Si le calcaire contient déjà de l'argile, on n'ajoutera que peu d'argile ; c'est le cas des marnes argileuses. Si l'on a un calcaire assez pur, on le mêle à de l'argile pure ou à une marne très argileuse.

(1) Voir Candelot. *Ciments et chaux hydrauliques*, Paris, 1898, Béranger.

Si les matières premières ne renferment pas de substances dures, on peut les mélanger à l'état de poudres sèches, mais si elles renferment du silex, par exemple, on devra les délayer avec de l'eau afin de l'éliminer dans les appareils mélangeurs.

Lorsque l'on opère par voie humide, il faut ajouter beaucoup d'eau afin d'obtenir une boue qu'on laisse se décanter dans des bassins, puis que l'on dessèche à fond.

Si l'on prend des calcaires argileux, il faut attacher une grande importance à leur composition qui varie beaucoup d'un point à l'autre du banc exploité.

Dans le Boulonnais, la proportion d'argile varie de 9 à 30 p. 100. On ajoute au calcaire insuffisamment argileux de l'argile de Gault abondante dans la région.

*Délayage.* — Le délayage est pratiqué dans des bassins circulaires dans lesquels tournent des sortes de herses armées de dents d'acier. La proportion d'eau est de 50 à 60 p. 100. La poudre en suspension et l'eau sortent par un trop-plein et doivent traverser un tamis très fin, de sorte que les sables restent dans le délayeur.

En Belgique, en Angleterre, en Allemagne, on introduit dans les délayeurs les proportions mesurées des substances à mêler et on ne s'inquiète plus de la composition de la pâte qui en résultera. En France, on fait mieux : on prélève, après un premier brassage par les agitateurs à palettes, un échantillon. On y dose soit la silice, soit l'acide carbonique, et l'on ajoute de l'argile ou du calcaire à la masse selon que le premier ou le second dosage a été trop faible.

Il faudrait théoriquement avoir 80 à 81 p. 100 de carbonate de chaux pour 20 à 10 p. 100 d'argile ($SiO^2 + Al^2O^3 + Fe^2O^3$ traces), mais comme la chaux en excès est nuisible, on prend jusqu'à 24 p. 100 d'argile et 76 p. 100 de calcaire dans certaines usines, et presque toujours des nombres intermédiaires dans les autres.

C'est en France que l'on se rapproche le plus des quantités théoriques.

*Goreham* préfère délayer avec moins d'eau (40 à 45 p. 100 seulement), faire passer la masse à travers un grossier tamis (1 centimètre de maille), puis pulvériser la pâte grossière sous des meules qui broient les grains trop volumineux. Cela ne peut convenir qu'avec des matières exemptes de sable et lorsque l'on veut les envoyer aux fours-séchoirs sans passer par des bassins de repos.

Quelquefois, le tamis n'est pas placé à la sortie du délayeur, mais il tourne dans le bassin qui fait suite au délayeur. Les parties qui ne le traversent pas sont broyées sous des meules. C'est à peu près la même chose.

Pour simplifier la main-d'œuvre, Berggren, directeur de la Cimbria (Danemark), fait passer le mélange dans plusieurs paires de cylindres dont les axes sont alternativement perpendiculaires aux paires précédentes, puis, enfin, entre des meules verticales. On a une pâte à 25-30 p. 100 d'eau qu'on moule et qu'on sèche. Il est alors nécessaire de déployer une grande force mécanique pour un mélange toujours moins parfait des éléments.

*Préparation par la voie sèche.* — Si les matières premières sont trop dures pour être délayées, on a recours à la préparation par voie sèche. Il faut alors sécher les substances extraites de la mine, puis les pulvériser On les

sèche soit dans des fours verticaux analogues aux fours à chaux dans lesquels on envoie des gaz chauds (Schmidt et Cie), ou dans des canaux (Fellner et Ziëgler), ou sur des plans inclinés parcourus par des gaz chauds, ou dans des cylindres inclinés et rotatifs de manière que les gaz chauds et les blocs à sécher cheminent en sens inverse.

Pour le broyage et la pulvérisation, on prend des concasseurs et des pulvérisateurs analogues à ceux décrits antérieurement. Le mélange de poudres sèches se fait d'abord dans des sortes de vis de distribution (mélangeur *Jochum*), puis les poudres mêlées sont mouillées et circulent dans d'autres vis ou des malaxeurs ordinaires.

De là, la pâte humide passe dans des cylindres verticaux dans lesquels tournent des palettes. A la partie inférieure du cylindre se trouve une filière que la pâte traverse. Elle est alors hachée par un appareil qui en fait 3000 à 4000 briques à l'heure. Cela est possible si la quantité d'eau est 25-35 p. 100.

Si elle n'est que 20-25 p. 100, il est nécessaire que les cylindres alors horizontaux soient munis d'hélices qui fassent cheminer la pâte plus épaisse.

Si la pâte est seulement à 8-10 p. 100 d'eau, on emploie pour l'agglomérer des presses puissantes (presse de *Dorsten*) qui se composent de quatre pilons agissant par choc. Les instruments de cette catégorie donnent des briques feuilletées fragiles.

La presse *Bietrix*, employée surtout pour les agglomérés de charbon, peut servir avec avantage dans ce cas parce que chaque brique, étant alternativement soumise à la forte pression du piston agissant sur sa face supérieure et de celui agissant sur sa face inférieure, prend plus de solidité. La pression supportée est de 150 à 300 kilogrammes par centimètre carré sur chaque face.

On peut combiner les procédés par voie humide et par voie sèche en faisant le mélange avec du calcaire mouillé et de l'argile sèche ou le contraire.

La société Vicat utilise un procédé dans lequel la chaux est d'abord éteinte et blutée.

*Séchage.* — Lorsque l'on a choisi le procédé de la voie humide, il faut pratiquer le *séchage*.

Il se fait en envoyant la pâte dans des *bassins de repos* où elle reste deux ou trois mois. Elle garde alors 25-35 p. 100 de son poids d'eau et peut être prise à la pelle. On la place sur des aires chauffées par la chaleur de fours au coke. La pate sèche en quarante-huit heures, puis de là va aux fours.

Depuis 1875, *Famchon* a introduit le système anglais consistant à supprimer les bassins de repos et à évaporer par les *chaleurs perdues* des fours à cuire.

Le système le plus employé pour sécher les produits préparés comme nous l'avons dit, est celui de *Fellner et Ziégler*, qui est constitué par des *wagonnets* chargés de briques et passant dans des canaux dans lesquels sont envoyés des gaz chauds produits par des gazogènes. Lorsqu'un wagonnet sort, un autre entre par l'extrémité opposée.

On a remplacé les wagonnets et les rails par des *plates-formes* glissant sur des galets en fonte. La dépense est de 30 kilogr. de charbon par tonne de ciment séché et l'opération marche bien. Peu de main-d'œuvre, mais des frais d'installation assez grands.

*Moller et Pfeifer* entraînent la vapeur d'eau dégagée par l'évaporation des briques dans les canaux à l'aide de ventilateurs latéraux. Ceux-ci aspirent la vapeur chaude qui se condense dans des tuyaux à ailettes qu'elle échauffe et qui, à la manière des calorifères, concourent par leur chaleur au séchage. Il y a d'autres modèles de séchoirs tels que celui de Moller et Pfeifer, à cylindre tournant, et celui de Cummer, qui est analogue.

*Cuisson.* — Les fours employés pour la cuisson du ciment sont nombreux. On les a divisés en fours ordinaires intermittents, fours-séchoirs (anglais ou de Johnson), fours continus de Hoffmann et fours coulants.

Les premiers sont des fours à cuve trappus (en Angleterre) ou allongés (modèles allemands) ou à cuve évasée (premiers modèles français).

Les fours allemands contiennent jusqu'à 400 tonnes de ciment et atteignent 15 mètres de hauteur. Les fours français actuels se rapprochent des allemands. La température qui y est obtenue est d'environ 1600° mesurée au pyromètre de Le Châtelier.

La partie inférieure du four est fermée par une grille à barreaux mobiles. On répand les *roches* (nom de la matière cuite et désagrégée par le refroidissement) sur le sol.

L'enfournement, la cuisson et le défournement exigent huit à douze jours, selon le volume du four.

Il faut 230 à 300 kilogr. de combustible pour cuire une tonne de ciment et 1 mètre cube de capacité du four pour cuire 500 kilogr. à 1 tonne de ciment.

Les *fours-séchoirs* sont analogues aux précédents, seulement les gaz chauds qui s'en échappent passent dans des tunnels où ils rencontrent de la pâte à ciment humide qu'ils dessèchent. Ils n'ont d'avantage que si cette pâte est déjà à 40-45 p. 100 d'eau. Autrement, ils emploient trop de combustible.

*Lavocat et Candlot* ont perfectionné ces séchoirs qui ont l'inconvénient d'être des canaux de grande section dont on n'utilise que le fond et le dessus et dont la voûte épaisse est mauvaise conductrice de la chaleur. Ces ingénieurs ont rendu au canal de séchage une section rectangulaire, ont construit ses parois en ciment armé mince (10 à 12 centimètres d'épaisseur) et ont placé des étagères au milieu et sur les parties latérales du canal qui reste assez grand pour qu'un homme puisse y pénétrer.

Le four continu du système Hoffmann est un four formé d'une galerie circulaire composée de plusieurs sections constituant comme autant de fours élémentaires. Quand on défourne l'un d'eux, on enfourne celui qui en est le plus éloigné. Dans chaque compartiment la cuisson dure dix-huit à quarante heures selon les cas. Chaque four est disposé de manière que les gaz chauds qui s'en échappent aillent échauffer les briques des compartiments moins chauds et de manière que l'air froid se réchauffe avant d'arriver dans les compartiments de cuisson qui ont été chauds avant celui que l'on considère. Il y a une récupération de chaleur assez bonne, mais il faut mouler la pâte en briquettes, ce qui n'est avantageux que si le mélange a été fait par la voie sèche. Il faut des ouvriers expérimentés pour la conduite de ce four.

On peut surmonter ce four d'étagères recouvertes d'un toit, afin d'utiliser la chaleur rayonnante pour sécher les briques.

Dans chaque compartiment de cuisson on dispose les briquettes de ciment

de manière que les gaz les traversent bien et que leur échafaudage forme une sorte de tour dont le milieu reste vide; et c'est dans cet espace que l'on place le combustible que l'on jette par la voûte, dans laquelle un orifice est ménagé à cet effet.

Enfin, on peut aussi employer les fours coulants ainsi que l'a fait pour la première fois *Dietzsch* en 1884. La difficulté provenait de ce que les matières vitrifiées adhéraient à la chemise du four et que les morceaux se collaient les uns aux autres. Aussi, on a donné aux fours une largeur croissante vers la base et on les a munis d'ouvertures latérales. De cette manière, la descente des substances se fait mieux et on peut, par les ouvertures, introduire des ringards qui servent à détacher les substances qui adhèrent à la paroi du four. Le four de Dietzsch a 20-24 mètres de hauteur. En introduisant de l'air sous 15 millimètres de pression d'eau, on arrive à leur faire rendre 15 tonnes de ciment cuit par vingt-quatre heures.

On peut, avec du charbon excellent, réduire la dépense à 150-180 kilogr. de combustible par tonne de ciment.

Le fonctionnement de ce four est délicat.

Le *four Schoffer* ou de Aalborg, employé seulement au Danemark, est analogue au four Dietzsch.

Le *four Hauenschild* est un four à cuve à double enveloppe. Dans l'espace compris entre les deux enveloppes circule de l'air qui refroidit la paroi en contact avec les matières à température élevée contenues dans le four. On évite ainsi les adhérences.

On a beaucoup développé l'usage des *fours continus à séchoirs* qui rappellent le four Dietzsch, mais qui sont tels que les fumées doivent passer dans des chambres où sont placées les matières humides à sécher même lorsqu'elles retiennent jusqu'à 45 p. 100 d'eau.

On peut isoler ces chambres avec des registres et mettre en communication directe les gaz chauds du four avec la cheminée pendant qu'on vide les séchoirs.

Ces séchoirs ont été perfectionnés par Lavocat et Candlot de la même manière que ceux des fours anglais déjà décrits. *Du Pasquier* a construit un four qui a été le premier de ce genre qui ait donné de bons résultats.

*Stein* a imaginé un four coulant continu qui paraît très satisfaisant. Il est constitué par un cylindre de 9 à 10 mètres de hauteur, formé d'anneaux de fonte superposés de $0^m,50$ de hauteur et de $2^m,40$ de diamètre.

Dans une double enveloppe circule de l'air froid. C'est le principe des Water-Jacket avec de l'air au lieu d'eau.

*Ransome* a introduit en Angleterre le four rotatif pour cuire le ciment. Ce four a moins bien fonctionné que le modèle mis en usage aux États-Unis. C'est un cylindre un peu incliné, en tôle, garni à l'intérieur de briques réfractaires. Les dimensions sont 10 mètres sur $1^m,50$. Le temps d'une révolution est de une minute.

La matière est introduite sèche à l'aide d'une vis de distribution. A la sortie du cylindre les matières sont vitrifiées, car un jet de *pétrole lancé* dans ce cylindre y élève assez la température.

Ensuite, la masse se refroidit dans un autre cylindre plus petit.

L'appareil fait 30 tonnes par vingt-quatre heures sans employer presque de main-d'œuvre.

Les parties bien cuites sont lourdes; elles sont en gros blocs ou en poussière de couleur noire ou noire verdâtre. Les incuits sont jaunâtres et de faible densité ; donc, on les séparera facilement et ils seront cuits de nouveau.

*Mouture.* — La mouture de ces substances très dures est coûteuse. On emploie le concasseur à mâchoire, puis les cylindres lamineurs, puis des meules analogues à celles qui servent à moudre le blé.

Les appareils sont ceux de *Blake*, de *Nagel et Kaemp* (de Hambourg), de *Bourdais*. Ce dernier peut remplacer les concasseurs et les laminoirs à lui seul. Il consiste en deux tambours concentriques entre lesquels la matière est broyée. Elle sort par les trous de 12 millimètres ménagés sur la surface du tambour extérieur. Le tambour intérieur porte quatre bouts de rails qui agissent comme marteaux et il tourne avec une vitesse de 1000 tours à la minute.

Les meules sont en pierres siliceuses dont les meilleures qualités se trouvent à la Ferté-sous-Jouarre.

On trace sur la pierre des rainures destinées à faciliter l'entraînement des matières, et il faut les retailler assez souvent pour éviter que le poli qu'elles prennent ne diminue trop leur rendement.

*Morel* a imaginé un broyeur à boulets dont la description a été donnée par Gobin (1).

C'est un cylindre vertical de 1 mètre de diamètre sur $0^m,50$ de hauteur contenant un système de six bras tournant autour de l'axe vertical du cylindre et comprenant entre chacun d'eux un boulet d'acier de $0^m,20$ de diamètre (pesant 35 kilogr.). La paroi verticale en acier du cylindre contient une gorge de telle dimension que sa courbure corresponde au rayon de courbure des boulets. Quand l'axe vertical tourne, les bras d'acier horizontaux chassent les boulets le long de la gorge du cylindre et la matière est broyée. Sa poudre fine sort par le couvercle de l'appareil formé d'une toile métallique fine. Tout l'appareil est enfermé dans une cloche de fonte qui possède un conduit qui amène la poudre de ciment dans les blutoirs.

Le nombre des tours est de 180 à 200 à la minute.

Dans les modèles récents le nombre a été porté à 240 et le plan de rotation est vertical.

On a beaucoup imité cet appareil qui n'est pas encore souvent utilisé dans la fabrication du portland.

Il est difficile de savoir si ces broyeurs sont meilleurs que les meules. Cela dépend à la fois de la qualité des produits traités et de la manière dont l'appareil est alimenté, l'action des boulets perdant de son efficacité si l'appareil est trop chargé.

La maison Gruson (de Magdebourg) s'en sert avec succès, mais d'autres usines allemandes des plus importantes continuent à préférer les meules.

On achève quelquefois la mouture avec des cylindres creux renfermant beaucoup de boulets de fonte ou de silex de petit diamètre.

La poudre entre par une extrémité et sort par l'autre garnie d'une grille

(1) A. Gobin, *Annales des ponts et chaussées*, juin 1889.

qui retient les boulets. Les dimensions de ces cylindres (système de Luther sont 3 mètres sur 1, ou 5 mètres sur 1m,50.

On pourrait encore citer le moulin de Griffin (des États-Unis) formé par une meule manœuvrée par un arbre dont l'extrémité supérieure est fixe et qui décrit un cône. La meule occupant l'extrémité inférieure de cet arbre se meut ainsi dans un tambour, qui lui-même tourne autour d'un axe vertical passant par le sommet du cône. La matière roulée et pressée entre la meule et le tambour est réduite en poudre fine.

Enfin, il nous reste à considérer la dernière opération qui est le blutage.

Le blutage peut être fait dans le cylindre polygonal décrit dans la fabrication des chaux hydrauliques. On préfère quelquefois le plan à inclinaison variable et à secousses, formé d'une toile perforée sur laquelle chemine le ciment pulvérisé préalablement. C'est l'appareil de *Nagel et Kaemp* modifié par eux et connu alors sous le nom de *balançoire de Nagel et Kaemp*. Il est toujours nécessaire de recouvrir l'appareil d'une toile ou d'une caisse qui empêche les poussières étrangères de se mêler au produit préparé.

Il existe encore d'autres appareils qui sont les séparateurs à ventilateur, les blutoirs coniques et cylindriques de Morel et les *planchisters* employés dans les moulins à blé.

Le ciment de Portland, ne contenant pas de chaux vive dont on doive attendre l'extinction, n'a pas besoin d'être conservé en magasin avant d'être livré à la consommation.

**Propriétés du ciment Portland.** — Les éléments indispensables de ce ciment sont la silice, l'alumine et la chaux. Il doit être homogène au point de vue physique et d'une composition chimique constante pour une usine déterminée. — Selon que l'on examine les ciments de diverses provenances, on trouve à ce point de vue des différences dont les écarts varient de 20,30 à 26,10 pour la silice ; 5,20 à 10,60 pour l'alumine ; 58,12 à 67,31 pour la chaux.

Nous examinerons la partie théorique plus loin, mais il convient de dire déjà quelques mots du rôle des principaux éléments pendant la cuisson. Ainsi vers 700° à 800° l'acide carbonique est chassé et la chaux se combine alors à la silice, à l'alumine et à l'oxyde de fer et, si la quantité de chaux est suffisante, il se forme un silicate tricalcique $SiO^2$, 3 CaO (qui est l'agent essentiel du durcissement du ciment), un aluminate et un ferrite de chaux.

Si l'on a mis trop d'argile, c'est un silicate bicalcique qui se forme et le ciment après cuisson se réduit en poussière spontanément en donnant un ciment utilisable, mais moins bon, à moins que l'on n'ait pas poussé la chaleur jusqu'à commencement de fusion.

L'excès de chaux est plus grave, car il diminue la résistance.

Le Châtelier a montré qu'en présence de quantités croissantes de chaux les composés qui tendent à se former sont $SiO^2$, 3 CaO et $Al^2O^3$, 3 CaO, de telle sorte qu'il ne faut pas qu'il y ait plus de trois molécules de chaux (ou de magnésie remplaçant en partie la chaux) pour une molécule de silice, plus une molécule d'alumine ; c'est ce que l'on a l'habitude d'exprimer par l'inégalité :

$$\frac{CaO.MgO}{SiO^2 + Al^2O^3} \leqq 3.$$

Il ne faut pas mettre assez de chaux pour produire du ferrite de chaux, parce que ce composé gonfle et s'éteint par l'humidité un peu comme la chaux.

De même, Le Châtelier trouve qu'il faut qu'il y ait une quantité minima de base telle que :

$$\frac{CaO.MgO}{SiO^2 - Al^2O^3} \geqslant 3$$

et il est facile de voir que pour les ciments français, le premier rapport a une valeur comprise entre 2,22 et 2,40, donc $< 3$, et que le second rapport oscille entre 3,60 et 3,90, donc $> 3$.

Il est tout à fait important de s'assurer que la finesse du grain des ciments passés aux divers tamis est suffisante. Pour cela on les examine au tamis numéro 200 ayant 4900 mailles pour 1 centimètre cube, puis au tamis numéro 80 qui a 900 mailles, puis au tamis numéro 50 qui a 324 mailles.

Avec le premier, un bon ciment laisse 30 p. 100 de son poids qui ne traverse pas, 5 à 6 p. 100 avec le second, et tout doit traverser le troisième. Si l'on veut avoir des poudres impalpables, on les passe au tamis de soie, mais ce dernier essai n'est pas industriel.

On peut aussi, au lieu d'examiner les poudres aux tamis, observer comment elles se comportent en les délayant dans un verre avec de l'eau ou de l'essence de térébenthine, en éliminant les parties légères, ajoutant du liquide de nouveau jusqu'à ce qu'il ne se trouble plus et que le résidu se rassemble bien. Mais, c'est là une manière d'opérer qui dépend un peu trop de celui qui la met en œuvre.

Lorsque l'on veut déterminer la densité apparente avec le minimum de tassement, il faut se servir toujours du même volume, car le tassement sera d'autant plus appréciable que le volume sera plus grand. Telle poudre qui a pour densité 1,150 pour un volume de 10 centimètres cubes, donnera 1,25 pour un litre et 1,45 pour un volume d'un hectolitre. On emploie ordinairement le litre.

La densité diminue lorsque la finesse de la mouture augmente, ce dont on peut s'assurer en la prenant sur un échantillon du ciment avant et après passage au tamis.

La partie qui a traversé le tamis de 4900 mailles est notablement plus légère que la poudre formée du mélange du refus et de cette partie fine.

Les ciments très cuits ont à peu près la même densité que les ciments simplement assez cuits à égalité de finesse. Autrefois les premiers étaient peu fins parce que, à cause de leur dureté, on les broyait moins complètement que les seconds, mais cela n'est plus juste à présent que le broyage est poussé aussi loin dans tous les cas.

Il ne faut jamais prendre la densité que sur la partie fine qui a passé au travers du tamis numéro 200 et alors on trouve que les ciments exempts des poussières des fours et des impuretés de toute espèce qu'on a pu y mélanger ont toujours un poids supérieur à 1 kilogr. pour le volume d'un litre.

Au lieu de mesurer la densité avec le minimum de tassement, si on veut la mesurer avec le maximum de tassement, ainsi que cela se fait souvent en Allemagne, on obtient des nombres plus forts tels que 1,9 à 2,2 au lieu de 1,15

à 1,20 et l'opération est plus longue sans d'ailleurs être plus précise.

Au lieu de la densité apparente on peut déterminer le poids spécifique vrai. On le trouve égal à 3,030 et jusqu'à 3,175.

Pour les ciments surcuits la densité vraie monte à 3,149, et pour les ciments insuffisamment cuits elle n'est pas inférieure à 3,108.

La fraude qui consiste à ajouter des laitiers de hauts fourneaux de densité 2,88 aux ciments fait vite tomber leur poids spécifique à 3,05 qui est un minimum déjà suspect.

Occupons-nous maintenant d'une considération fort importante : de la *prise*.

On dit qu'un ciment commence à prendre lorsque l'aiguille de Vicat (dont la base carrée a 1 millimètre carré de section et dont le poids est de 300 grammes), ne le traverse plus sous une épaisseur de 4 centimètres, et que la prise est faite lorsque l'aiguille de Vicat n'y produit même plus de dépression superficielle.

Si le ciment gâché avec de l'eau donne lieu à une élévation de température, on peut, au thermomètre, noter le début de la prise, mais cela ne se produit pas avec tous les ciments et l'on ne peut donc se servir toujours du thermomètre pour être averti du début de la prise.

La prise peut être modifiée pour un même ciment par les conditions des *températures de l'eau* ajoutée et de l'*air* ambiant, par la *composition de l'eau*, par l'*état de conservation du ciment* et par sa finesse de mouture.

La *température* du ciment et celle de l'eau sont très importantes sur le temps que demande la prise pour se produire. Si tous deux sont à 30°, la prise est rapide, plus rapide que si l'eau est à 45° et le ciment à 10°. Il peut y avoir une différence de cinq heures à dix minutes dans la durée de la prise, selon que l'on opère à froid ou à chaud.

Si l'on a fait le gâchage à l'eau froide et qu'ensuite le ciment soit exposé à une température élevée de l'air, il peut se détacher des petites parties superficielles de ciment, même s'il est de très bonne qualité, parce que la prise a été beaucoup plus rapide à la surface que dans les parties profondes, ce qui a provoqué un manque d'homogénéité dans la masse. Ces accidents n'arrivent pas avec les ciments à prise prompte.

Il est avantageux que la température du ciment, celle de l'eau et celle du local où on pratique les essais des ciments soient comprises entre 12° et 18°.

La quantité d'eau de gâchage augmente le temps de prise lorsqu'elle augmente elle-même; mais cet effet est très variable pour les diverses qualités de ciments.

Si le ciment est pur, on lui ajoute 24-28 p. 100 d'eau; s'il est mêlé à son poids de sable, il en faut 36-40 p. 100; s'il est mêlé de trois fois son poids de sable, on doit lui adjoindre 52-60 p. 100 de son poids d'eau.

La *qualité chimique* de l'eau a une importance remarquable. On sait que le chlorure de calcium et le sulfate de chaux en dissolution retardent la prise, qui est au contraire avancée par les carbonates de soude ou de potasse.

Les deux sels qui retardent la prise sont le chlorure de magnésium et le sulfate de magnésium des eaux naturelles ; ils agissent donc chimiquement sur la chaux du ciment et nous savons que leur effet est dû à ce qu'ils empêchent la dissolution de l'aluminate de chaux.

C'est pourquoi les ciments prennent plus lentement dans l'eau de mer.

En général, on peut dire que les différences de prise sont dues à l'aluminate de chaux (Candlot) qui dans un ciment conservé longtemps est déjà hydraté ; c'est pourquoi la prise ne dépend plus alors que du silicate de chaux et se produit toujours avec lenteur, quelle que soit la nature de l'eau ajoutée.

Il ne faut pas qu'un ciment même conservé longtemps en magasin perde plus de 5 p. 100 ($H^2O+CO^2$) au feu ; autrement, c'est un produit éventé qui a perdu de sa valeur.

Les ciments bien cuits et moulus finement se conservent mieux et font prise plus vite. Pour un ciment gâché pur, on peut considérer comme bonne une prise de 15-20 minutes si l'on met peu d'eau (pâte ferme), et 30 minutes le temps de prise si l'on gâche en bouillie claire (30-35 p. 100 d'eau).

Il convient d'insister un peu sur le *durcissement* des mortiers de ciment.

On a étudié leur résistance à la traction sur des briquettes de 5 centimètres carrés de section et leur résistance à l'écrasement sur des éprouvettes de 50 centimètres carrés de section.

On a trouvé que la dureté croît avec le temps mais que, pour les bons ciments, ce temps est plus court que pour ceux de qualité inférieure (quelques semaines au lieu de plusieurs mois et même quelques années). Cela est d'ailleurs avantageux pour les ouvrages sujets à des détériorations de cause extérieure, comme dans les constructions maritimes.

Il est à remarquer que, pour le portland, la dureté finale est toujours à peu près la même, quel que soit le temps qu'elle ait mis à acquérir son maximum. Ce maximum est obtenu plus lentement lorsque le ciment est mélangé de sable.

Le ciment pur (sans sable) donne, lorsqu'il reste immergé dans l'eau douce, une résistance qui se maintient la même tandis que, dans l'eau de mer, cette résistance diminue avec le temps.

Les ciments trop riches en chaux font le même effet et leur résistance qui atteint d'abord 70 kilogr. pour 1 centimètre carré tombe ensuite à 10 kilogr. après six mois ou un an.

On admet que la cause du manque de résistance dans l'eau de mer est due à la cristallisation des constituants des ciments : silicate, aluminate de chaux, hydrate de chaux. Cet hydrate finit par donner des cristaux hexagonaux de 2 ou 3 millimètres de longueur.

On voit donc l'inconvénient de la présence de la chaux libre. Quinette de Rochemond a remarqué dans des essais faits au Havre que ces ciments reprennent leur résistance lorsque leur immersion devient assez longue (expériences poursuivies vingt années).

En général, la résistance est moins grande si le ciment a été gâché avec du sable à moins que le poids de sable ne dépasse pas celui du ciment, mais le durcissement est plus régulier même en eau de mer et ne donne pas ces diminutions tardives dont nous avons parlé.

Il est assez remarquable que l'eau dans laquelle le ciment est immergé

a une influence au moins aussi grande que celle qui a servi au gâchage.

Ainsi, un ciment gâché à l'eau douce et plongé dans l'eau de mer se comporte à peu près comme celui gâché à l'eau de mer et conservé dans l'eau douce.

Si le mortier doit être conservé à l'air, on lui donne plus de résistance en le gâchant à l'eau de mer, mais il faut prendre un peu moins d'eau (c'est-à-dire moins de 25 p. 100 environ).

Il faut, relativement à la température, éviter que le mortier soit soumis à une élévation thermique trop grande au moment du gâchage et de la prise, et également que ces opérations soient faites par un temps trop froid. L'inconvénient dans le premier cas serait une prise trop rapide bientôt compensée par une diminution de la dureté, et, dans le second, une trop grandeur lenteur de prise. Enfin, la finesse du grain du ciment mêlé au sable dans un mortier est très avantageuse.

On s'est demandé si la qualité du sable ajouté au ciment intervenait dans les propriétés du mortier, et l'on a remarqué, en effet, que le sable normal artificiel (silice) donne de meilleurs résultats que le sable naturel mêlé de calcaire; mais il est à noter que, en général, les sables à gros grains sont préférables aux sables très fins.

On a pensé qu'un ciment gagnait à être gardé en magasin. Il n'en est rien s'il ne contient pas d'excès de chaux. Il peut y avoir quelque inconvénient à laisser trop longtemps un ciment en sac. Il s'évente et fait alors prise plus lentement, mais il donne la même dureté après un temps assez long surtout s'il est gâché avec du sable. Il faut cependant que son altération ne soit pas telle qu'il soit en morceaux agglomérés difficilement réductibles en poudre fine.

Le ciment de Portland possède une grande *force d'adhérence* aux matériaux, surtout aux pierres, et cela a une importance particulière. Cette force d'adhérence a été évaluée à 25 kilogr. par centimètre carré par Coignet et de Tedesco et à 40 kilogr. par Bauschinger. Candlot, à qui j'emprunte tous ces détails sur les chaux et ciments, a vu des blocs de marbre auxquels adhéraient des ciments se briser plutôt que d'abandonner ces derniers lorsqu'on cherchait à les arracher. Les mortiers faits avec des sables fins ajoutés au ciment adhèrent moins fortement que ceux dans lesquels le sable est plus grossier de grain.

Il était intéressant de savoir de quelle quantité le ciment se dilate sous l'influence de la chaleur. Il résulte des mesures faites que cette dilatation est voisine de celle du fer (1) et elle diminue lorsque la proportion de sable ajouté croît.

Des plaques de ciment armé ont pu être chauffées à 90°-130° puis plongées dans l'eau froide sans subir de fissure. Il est établi que l'effet d'une température de 100° au moins *sur un ciment de bonne qualité* n'a pas de conséquences graves sur sa résistance.

**Documents statistiques.** — La production du portland en France est d'environ 400 000 tonnes par an. Avant 1880, le chiffre correspondant était trois fois moindre.

(1) *Commission des ponts et chaussées*, séance du 17 juillet 1890. Les instruments qui ont servi sont ceux de Klein.

Voici les noms des principales usines de France et leur production en 1897 (1).

| | |
|---|---|
| Société des ciments français (Boulogne et Desvres)..... | 130 000 tonnes. |
| Compagnie nouvelle des ciments du Boulonnais (Desvres)... | 45 000 |
| Delbende et Cie (Desvres)..... | 20 000 |
| Darcy, Lefebure, Stenne et Lavocat, à Neufchâtel (près Boulogne-sur-Mer)..... | 30 000 |
| Sollier et Cie, à Neufchâtel (près Boulogne)..... | 25 000 |
| H. Basquin (près Boulogne)..... | 12 000 |
| Société des ciments de Dannes..... | 20 000 |
| Compagnie Continentale..... | 6 000 |
| Douez, frères, à Samer..... | 10 000 |
| Cambier et Cie, à Pont-à-Vendin (Pas-de-Calais)..... | 15 000 |
| Société des ciments de Pernes (Pas-de-Calais)..... | 12 000 |
| Quillot, frères, à Frangey (Yonne)..... | 25 000 |
| Candlot et Cie, à Dennemont (près Mantes)..... | 20 000 |
| Vicat et Cie, à Grenoble..... | 20 000 |
| Vicat et Armand, à Marseille..... | 10 000 |
| Société des ciments Portland du Charollais, à Palinges..... | 7 000 |
| | 407 000 |

En Angleterre, la fabrication, moins bien établie qu'en France, donne des résultats convenables parce que le calcaire et l'argile y sont de très bonne qualité. Leur traitement se fait par voie humide. Pour connaître les proportions des constituants qu'il est bon de prendre, on fait un essai de fabrication dans un petit four lorsque l'on entame une nouvelle carrière et l'on fait des essais de traction sur le produit fabriqué; puis, lorsque l'on est arrivé à un bon résultat, on adopte les proportions trouvées expérimentalement pour toute la carrière exploitée en grand. Si la composition de la carrière n'est pas régulière, les produits varient, mais on admet que, dans les bassins de repos, le mélange des diverses couches exploité dans le sens de sa hauteur donne le même résultat que celui que l'essai primitif a fourni.

*Redgrave* en 1880 reconnaissait bien les imperfections des méthodes anglaises (2).

La mouture est également peu soignée. La production des principales usines anglaises peut se décomposer ainsi (3) :

| | | |
|---|---|---|
| White Brothers..... | 100 000 | tonnes par an. |
| Knight Bevan and Sturge..... | 80 000 | — |
| Lee Son and Smith..... | 80 000 | — |
| Burham..... | 80 000 | — |
| Robins..... | 80 000 | — |
| Johnson..... | 60 000 | — |
| London Portland Cement Co..... | 45 000 | — |
| Wouldham..... | 25 000 | — |
| Harwich..... | 25 000 | — |
| Formby..... | 22 000 | — |
| Walsend..... | ? | |

La production totale de l'Angleterre est d'environ 1 500 000 tonnes par an. Les procédés n'ont pas été sensiblement perfectionnés depuis vingt ans.

La première fabrique anglaise de portland date de 1825 et le développement de cette industrie en Angleterre de 1850.

(1) E. Candlot, *Ciments et chaux hydrauliques*. Baudry et Cie, Paris, 1898.
(2) *Scott and Redgrave and Grant on Portland cement*, Londres, 1880.
(3) *Revue du génie*, janvier-février 1888.

C'est *Bleibtreu* qui a établi en 1852, à Stettin, la première usine allemande pour la fabrication de ce ciment : c'est l'usine de Zulchow, qui produisait 5 000 à 6 000 tonnes en 1856. Il fonda aussi l'usine d'Obercassel près de Bonn sur le Rhin. Les deux fabriques font à présent 30 000 à 40 000 tonnes par an.

Aujourd'hui, on compte une centaine d'usines allemandes faisant 2 500 000 tonnes. Les matières premières sont médiocres, mais les études ont été bien faites et les usiniers allemands ont fait une association pour se communiquer leurs observations et se servir les uns les autres.

On emploie surtout le four de Diestzsch ainsi que les canaux desséchants de Felner et Ziégler et le four Hoffmann. Les broyeurs à boulets et le moulin Griffin sont en honneur.

La plus renommée des fabriques allemandes est celle de *Dyckerhoff* et fils à Amonebürg près Biebrich sur le Rhin, fondée en 1863. Elle fait plus de 126 000 tonnes par an. L'argile qui y est employée vient de *Florsheim*, en bateau. Le laboratoire est dirigé par Schumann qui a beaucoup perfectionné cette industrie.

L'usine allemande qui produit le plus de ciment est celle de Alsen et fils, de Hambourg (150 000 tonnes).

La liste complète des usines allemandes produisant plus de 25 000 tonnes par an comprendrait quarante-quatre établissements au moins. La production de l'Allemagne a doublé depuis 1888.

On chiffre la production d'une usine en Allemagne en prenant comme unité le baril de 180 kilogrammes; donc une usine faisant 9 000 tonnes produit 50 000 barils.

La production de la Russie est de 300 000 tonnes. Des usines sont établies à Riga, à Moscou, à Saint-Pétersbourg, à Odessa, en Pologne.

La Belgique atteint le chiffre de 200 000 tonnes avec quatre usines seulement; la plus importante est la Société anonyme de Niel on Ruppel, qui fait à elle seule 72 000 tonnes.

En Italie, on ne fait pas de ciment artificiel, mais des chaux hydrauliques qui s'en rapprochent par la proportion d'argile et le degré de la cuisson. Ces ciments sont fabriqués à Cazale et à Bergame.

La Suisse, surtout la Suisse allemande, a beaucoup développé sa production de portland qui, de 1892 à 1896, est passée de 86 350 tonnes à 113 205 tonnes.

L'usine de H. Fleiner, à Aarau, est l'une des plus importantes parmi les quatorze principales fabriques de ciments de la Confédération.

Les États-Unis font à peu près 270 000 tonnes avec vingt-quatre usines, et la première n'a été établie qu'en 1873. Les quatre plus considérables sont celles de Saylors, Giant, Egypt et Atlas. Le Danemark produit 70 000 tonnes avec cinq usines. Les trois premières sont la Cimbria, la Dania et celle d'Aalborg.

La Suède atteint 85 000 tonnes qui sont surtout préparées par la société *Skaanska cement* à Malmö.

La Norvège ne produit que 14 000 tonnes avec son unique usine « la Christiania ».

Des usines ont aussi été montées en Roumanie, au Portugal et au Japon.

**Ciment de laitier.** — Les laitiers des hauts fourneaux peuvent être utilisés comme ciments à prise lente après avoir été mélangés avec de la chaux éteinte ou de la chaux hydraulique, mais la première condition est que ces laitiers soient immédiatement refroidis à la sortie du haut fourneau. Cette opération se fait au moyen d'un robinet placé près de la tuyère qui envoye sur le laitier qui sort du four un jet d'eau sous pression qui entraîne le laitier et lui donne la forme de sable granulé; s'il a l'aspect vitreux ou s'il se pulvérise spontanément à l'air, il ne peut convenir. Plus il est spongieux et bleuté (et non noirâtre), plus il est basique, et meilleur il est (1). Il faut que le rapport de $\frac{CaO}{SiO^2}$ soit plus grand que 1.

Les formules $2\,SiO^2$, $Al^2O^3$, $3\,CaO$ et au besoin $2\,SiO^2$, $Al^2O^3$, $4\,CaO$ (si le refroidissement a été brusque) sont celles qui conviennent le mieux d'après Prost (2).

Pour sécher le laitier éteint, on le prend avec des pelles métalliques percées de trous pour laisser l'eau s'échapper; puis, on le sèche dans des séchoirs tels que le laitier sableux descende petit à petit sur une série de planchettes de tôle inclinées et chauffées par les gaz qui traversent une cheminée que les planchettes de tôle entourent. Les gaz chauds sont produits par la combustion de coke métallique brûlé sur un foyer placé à la partie inférieure de l'appareil.

Le séchoir a environ 7 mètres de haut; le modèle de l'usine de Vitry donne de bons résultats.

La poudre sèche est moulue très finement et mêlée avec de la chaux (30 à 40 p. 100 de chaux pour 70 p. 100 ou 60 p. 100 de laitier).

Le broyeur employé est celui de Morel, le mélangeur est un cylindre creux en tôle d'acier contenant 1 600 kilogrammes de billes de fonte. Il faut que la chaux employée soit bien éteinte.

Le produit obtenu contient plus d'alumine et moins de chaux que le portland, et il renferme un peu de sulfure de calcium très peu soluble dans l'eau douce et un peu plus soluble dans l'eau de mer. C'est ce composé qui colore le ciment de laitier en verdâtre.

Ce produit a une densité apparente inférieure à 1 et un poids spécifique vrai de 2,7 à 2,8.

On le broie assez finement pour que le refus ne dépasse pas 4 p. 100 sur le tamis de 900 mailles et 20 p. 100 sur celui de 4 900 mailles.

La prise est de huit à dix heures pour ce ciment employé pur et de quinze à vingt heures si on le gâche avec du sable. Les produits ajoutés pour activer la prise, silice et aluminate de chaux, n'ont pas grand effet utile. La prise est encore ralentie par la conservation en sacs.

La résistance est maxima pour le mélange de 1 partie de ce ciment avec 3 parties de sable, on arrive à 16 kilogrammes pour 1 centimètre carré après vingt-huit jours à la traction et 140 kilogrammes à la compression. Le maximum est obtenu après plusieurs mois, mais il y a décroissance ensuite si l'immersion a lieu dans l'eau de mer.

(1) *Annales de la construction*, février 1896.
(2) Prost, *Annales des mines*, 8e série, XVI, 158-208.

Ce ciment ne peut servir à l'air sec au contact duquel il se désagrège (1) (Tetmayer).

Le ciment de laitier s'appelle aussi ciment Pouzzolane.

C'est en Allemagne qu'on a commencé cette fabrication où on l'a presque abandonnée. En Suisse, seule l'usine de Choindez l'a continuée; en Belgique, la fabrique de Haaren est seule, aussi, à la poursuivre.

En France, cinq usines fabriquent ce ciment, parmi lesquelles nous citerons celle de Pavin de Lafarge, à Vitry (Candlot, *loc. cit.*).

**Ciments naturels et ciments mixtes.** — On trouve dans la nature des calcaires argileux tels qu'ils se rapprochent par leur composition après cuisson du portland fabriqué artificiellement. Il faut toujours les conserver en silos et leur résistance n'atteint jamais celle du portland préparé comme nous l'avons indiqué.

La cuisson se fait dans les fours intermittents, et la mouture dans des concasseurs et des moules. Le produit obtenu est connu sous le nom de *Portland naturel*.

Ils font prise rapide (ciment prompt), lorsqu'ils n'ont pas été cuits à température trop élevée de telle sorte qu'ils n'ont pas été vitrifiés.

On appelle *ciments mixtes* des mélanges de ciment naturel et de grappiers de chaux. Ces mélanges se font surtout dans l'Isère et ne méritent à aucun titre le nom de Portland artificiel qu'on leur a donné (2).

Le mélange est fait après la cuisson et avant la mouture. On fabrique ainsi une dizaine de produits à prise plus ou moins lente. Les ciments prompts ne restent que quelques semaines en silos et les ciments lents y demeurent plusieurs mois.

On vend sous le nom de *ciments de grappiers* des grappiers de chaux transformés en ciments par des opérations qui ont pour but de les débarrasser complètement de la chaux éteinte et de la chaux surcuite qu'ils contiennent. On y arrive par des extinctions et des blutages successifs. Les extinctions transforment la chaux surcuite en chaux éteinte et les blutages séparent la poussière de chaux du reste du produit.

En général les ciments naturels ou mixtes renferment moins de silice et plus d'alumine que le portland. Les ciments de grappiers ne contiennent que 1 à 2 p. 100 d'alumine; ils sont siliceux.

Le poids spécifique des ciments de grappiers est faible (2,7 à 2,9).

La mouture de ces produits n'est pas très poussée; ils laissent 20 p. 100 de refus sur le tamis de 900 mailles.

La prise des ciments lents demande quatre à huit heures; celle des demi-lents varie entre trente minutes et trois heures. Les ciments de grappiers dont la prise est très lente ne prennent de la dureté qu'après douze à quinze heures.

Le durcissement des ciments de l'Isère rappelle celui du portland additionné

(1) Tetmayer, *Annales de la construction* (juillet 1886) et *Journal du Céramiste et du Chaufournier* (1887).

(2) Voy. les *Documents lus à la commission des ciments au Ministère des travaux publics*, séance du 17 juillet 1890.

de sulfate de chaux (produit qu'ils renferment d'ailleurs, dans la proportion de 4 p. 100 quelquefois) en ce sens que le maximum de durcissement n'est atteint qu'après plusieurs mois, mais il arrive à une valeur comparable à celui du vrai portland.

**Ciments à prise rapide. Ciments romains.** — Le ciment à prise rapide a été obtenu pour la première fois par James Parker en 1796; il le nomma *ciment romain* et l'obtenait en cuisant le calcaire argileux des environs de Londres (qui renferme 30 p. 100 d'argile) à une température inférieure à la fusion, et en moulant, sans l'avoir éteint, le résultat de cette cuisson.

La poudre obtenue faisait prise rapidement et pouvait servir chaque fois que l'on voulait avoir un produit pour faire des moulages rapides ou pour arrêter des filtrations.

Le calcaire est traité dans des fours coulants à chaux et la pierre est moulue par des meules après avoir été un peu laissée à l'air. Puis, la poudre est blutée et conservée en silos. La prise est de cinq à dix minutes, le durcissement immédiat assez élevé. Le mélange avec le sable fournit un mortier qui se fendille moins sous les influences hygrométriques de l'air et qui subit moins le retrait.

Le poids spécifique du ciment romain est de 2,8 à 3. Sa finesse de mouture est médiocre.

Sa composition chimique est assez variable : elle est pour la silice de 21 à 30 p. 100; l'alumine, 7 à 12 p. 100; la chaux, 33 à 53 p. 100; l'oxyde de fer, 3,7 à 5 p. 100; l'acide sulfurique, 1,7 à 3,6 p. 100; la magnésie, 1,15 à 3,85 p. 100.

La résistance reste longtemps stationnaire puis croît plusieurs années après le moment où l'on a provoqué la prise; elle est moindre à l'air que sous l'eau et elle est par conséquent surtout faible à l'air sec.

Le ciment prompt est fabriqué en France surtout dans l'Yonne et l'Isère; celui de l'Isère est le plus estimé.

En Angleterre, on en fait peu. En Espagne, près de Saint-Sébastien, à Zumaya surtout, on le fabrique. En Italie, c'est à Cazale et à Bergame. On en prépare aussi en Suisse, en Autriche et en Russie. Le principal établissement de ciment prompt des États-Unis est celui de Rosendale.

**Pouzzolanes. Trass.** — Les pouzzolanes sont des produits volcaniques. Vitruve (*Archit.* lib. II, cap. 6) a vanté les propriétés hydrauliques des pouzzolanes du pays de Baïa et des villes du Vésuve; Vicat (1) les a reproduites artificiellement par la torréfaction de certaines argiles.

La pouzzolane de Bacoli près de Naples est extraite à 4 mètres de profondeur; elle est jaune verdâtre. Celle de Rome est rouge foncé et elle est un peu plus dense (1 190 kilogrammes au lieu de 1 000 kilogrammes par mètre cube).

Le *trass* de la vallée de la Nette près d'Andernach, à 10 kilomètres en aval de Coblentz, s'exploite comme pouzzolane et est préférable à celui de la vallée

(1) VICAT, *Nouvelle étude sur les pouzzolanes*, etc., Paris, Dunod, 1846.

de la Brohl. Il se trouve en lames de 10 à 12 mètres d'épaisseur. On lui laisse perdre son eau en l'exposant à l'air. Si l'on veut savoir quelle est la composition moyenne des matières de pouzzolane, on peut l'exprimer (sauf pour le mortier riche de Dunkerque qui contient en volume une proportion double de chaux) de la manière suivante :

Trois volumes de pouzzolane pour 3 de chaux en poudre; 2 parties de pouzzolane pour une partie de chaux en poudre; 3 volumes de pouzzolane pour 2 volumes de chaux en pâte.

La première conférence pour examiner les méthodes propres à renseigner sur les propriétés des mortiers hydrauliques à été instituée par Bauschinger. Elle s'est réunie à Munich, puis à Dresde, à Berlin, à Vienne, à Zurich et à Stockholm. Enfin, en 1891, le ministre des travaux publics de France a formé une commission des méthodes d'essais des matériaux de construction.

Les résultats de ses travaux ont conduit à certaines expériences que nous passerons rapidement en revue; elles sont relatives à l'analyse chimique, à l'examen à la loupe, à la détermination de la densité, de la finesse, du temps de prise, de la résistance à la traction et à la compression, à l'évaluation de la constance du volume à chaud dans le cas de déformations.

L'analyse chimique se pratique ainsi :

I. On pulvérise de manière que tout l'échantillon traverse le tamis de 900 mailles. On en prend 1 gramme, on l'attaque par l'acide chlorhydrique : on évapore à sec. On humecte avec l'acide chlorhydrique, puis on reprend par l'eau qui dissout tout, moins la *silice* qui est dosée avec les précautions habituelles. Dans la solution on précipite par l'ammoniaque l'*alumine* et le *fer* qu'on lave, sèche et pèse.

La liqueur ammoniacale contient la *chaux* qui est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque et dosée à l'état de carbonate ou de chaux vive selon le degré de la calcination.

Dans la solution dans laquelle la chaux a été précipitée on précipite la *magnésie* par le phosphate de soude et on pèse après calcination à l'état de pyrophosphate de magnésie. On reprend ensuite le mélange d'alumine et de fer. On le dissout dans l'acide chlorhydrique sans excès. On réduit le fer par le zinc; on filtre, et dans la solution on titre le *fer* par la solution de permanganate de potassium.

II. Sur une autre prise d'essai de 2 grammes traitée comme la première pour éliminer la silice, on ajoute à la solution débarrassée de la silice du chlorure de baryum et l'on pèse le sulfate de baryte dont le poids multiplié par 0,334 fait connaître celui de l'*acide sulfurique*.

La silice qui a été recueillie sur le filtre est traitée par une lessive de potasse qui dissout la silice qui était combinée et laisse le *sable* mêlé au ciment dont on peut ainsi apprécier la proportion.

III. La perte au feu à 100-120° représente la quantité d'eau non combinée; celle au rouge vif prolongé pendant une heure donne la somme des quantités d'eau combinée, d'acide carbonique et des traces de matière organique.

On fait cet essai sur 2 grammes de substance.

IV. L'acide carbonique est dosé sur 1 gramme de substance par l'un des procédés connus.

Pour juger de l'*homogénéité* du produit on fait deux essais. Le premier est l'essai *à la loupe*, le second est fait avec l'*iodure de méthylène*.

La loupe, avec un grossissement de 3 diamètres pour commencer et de 8 diamètres pour achever l'examen, permet de reconnaître les grains de ciment qui sont d'un noir mat et qui ont des angles arrondis, les grains de charbon plus noirs et plus brillants, les grains de silex qui sont blancs et d'aspect sableux, le laitier à teinte bleuâtre et plus éclatant que le ciment, le sulfate de chaux blanc et cristallin.

L'iodure de méthylène a une densité de 2,93; il peut donc servir à apprécier la quantité des substances dont la densité est inférieure à ce nombre, ce qui prouve qu'elles ne constituent pas un bon ciment (dont la densité doit être supérieure à 3).

Les appareils qui servent à prendre le *poids spécifique* vrai sont le volumètre de Schumann ou mieux l'appareil de Le Châtelier. Cet appareil se compose d'une fiole de 120 centimètres cubes de capacité possédant un long col de 20 centimètres portant à partir d'une hauteur de 10 centimètres au-dessus du corps de la fiole un renflement de 20 centimètres cubes de capacité.

Avant et après le renflement il y a des traits gravés servant de repères. On emplit la fiole de benzène jusqu'au trait inférieur du renflement. Puis, on verse un poids de poudre à essayer tel que le benzène monte jusqu'au trait supérieur du renflement. Comme entre ces deux traits le volume est de 20 centimètres cubes, cela prouve que le poids $p$ de poudre versée a un volume de 20 centimètres cubes à la température de l'expérience. D'où le poids spécifique est déduit.

La *densité apparente* est déterminée par l'*entonnoir normal allemand*, ou par le *plan incliné* ou mieux par l'*entonnoir à tamis* admis par la *Commission des méthodes d'essais* dont le rapporteur était Alexandre. Nous ne parlerons que du dernier de ces appareils. Il est constitué par un entonnoir vertical dont la section circulaire mesure $0^m,02$ de diamètre à la base et $0^m,15$ de diamètre à une hauteur de $0^m,15$ au-dessus de cette base, hauteur à laquelle est placée une tôle perforée de 1 050 trous (de $0^m,002$ de diamètre) par décimètre carré.

L'entonnoir se prolonge par un ajutage cylindrique de $0^m,02$ de diamètre et de $0^m,10$ de hauteur. Un trépied supporte l'appareil.

Une mesure d'une capacité de 1 litre est placée de manière que son bord supérieur soit à $0^m,05$ en contre-bas de l'extrémité inférieure de l'ajutage.

La mesure est formée d'un cylindre dont la hauteur est de 10 centimètres.

Lorsqu'on a versé à travers la tôle perforée de l'entonnoir assez de poudre pour emplir la mesure, on enlève avec une lame verticale l'excès de ciment et on pèse la mesure ainsi remplie.

Pour la détermination de la *finesse de mouture*, nous avons déjà indiqué que l'on se sert des trois tamis de 324, de 900 et 4 900 mailles. Il nous suffit d'ajouter que l'essai porte sur 100 grammes.

Les essais de *prise* sont faits comme nous l'avons dit avec l'aiguille de Vicat, en emplissant de la pâte qui vient d'être gâchée une boîte métallique à fond plat de forme tronconique ayant $0^m,08$ de diamètre à la base inférieure et $0^m,09$ à la base supérieure et $0^m,04$ de profondeur. Le petit morceau de pâte

ainsi limité et maintenu par le fond et les côtés de cette boîte sera plongé dans l'eau ou bien laissé à l'air selon que l'on se proposera de faire les essais à l'aiguille sous l'eau (qui sera alors à une température de 15-18°) ou à l'air.

Pour gâcher la pâte à introduire dans la mesure, on la dispose en forme de couronne sur une table de marbre, on verse au centre la quantité d'eau convenable puis on gâche fortement à la truelle pendant cinq ou seulement une minute, selon que l'on est en présence d'un ciment à prise lente ou à prise rapide.

Les essais de *rupture par traction* sont faits sur des briquettes dont la forme et la grandeur ont été déterminées par la Commission des méthodes d'essais ainsi que toutes les conditions ayant pour but de les rendre comparables entre elles. Nous renvoyons aux ouvrages spéciaux (Candlot, *loc. cit.*, p. 203-220) pour la description de ces manipulations et des appareils mis en usage.

La *porosité* d'une pâte ou d'un mortier est égale au rapport du volume formé par les vides qu'elle renferme au volume apparent de la pâte. On peut mesurer le volume des vides en laissant l'échantillon s'imbiber d'eau et en évaluant le poids de l'eau introduite ainsi.

La *perméabilité* des pâtes et mortiers sera exprimée par le nombre de litres d'eau écoulée à l'heure à travers un bloc cubique de 50 centimètres carrés de surface.

L'eau destinée aux filtrations sera amenée par un tube de verre, mis en communication avec un réservoir élevé de $0^m,10$ ou 1 mètre, ou même 10 mètres selon les cas.

Le bloc sera, avant l'expérience, immergé dans un bac pendant quarante-huit heures, et sera maintenu immergé pendant l'expérience dans toute sa hauteur.

Le volume écoulé à l'heure sera mesuré après vingt-quatre heures, puis après sept jours, puis après vingt-huit jours, puis après trois mois, etc., et l'on fera les déterminations sur trois blocs semblables à la fois. On prendra la moyenne des trois mesures faites parallèlement.

On a fait encore des déterminations relatives à la *déformation* des ciments soumis à la cuisson, c'est-à-dire à l'immersion dans de l'eau amenée à la température de l'ébullition. Cet essai a permis de classer les échantillons de portland d'après Tetmayer, mais ne donne pas d'indications pour les chaux hydrauliques et les ciments romains. Mais ceux-ci se comportent d'une manière très différente et qui permet de les juger lorsqu'on les maintient dans de l'eau à 50° ou dans une étuve d'air à la même température. On opère pour tous ces essais sur une galette ou une boule de matière ayant fait prise dans de l'eau froide, pendant vingt-quatre heures pour le portland et les ciments romains, et pendant trois jours pour les chaux hydrauliques.

On ne doit employer que les produits qui supportent avec une constance de volume absolue ces épreuves.

Le Châtelier a beaucoup étudié cette question. Le cahier de charges imposé pour la réception des ciments dans les services publics a été dressé par Guillain depuis 1885 et définitivement établi par Vétillart qui a travaillé pendant plusieurs années au port de Calais les ciments destinés aux travaux mari-

times (1). Le génie militaire a adopté ce cahier de Guillain et Vétillart bien qu'il se rapportât à des constructions marines, tandis que celles du génie militaire sont toujours faites dans l'eau douce.

Il nous reste encore à envisager un certain nombre de faits relatifs à l'emploi des produits hydrauliques.

## SUR QUELQUES PRODUITS INDUSTRIELS SE RATTACHANT AUX MORTIERS ET AUX CIMENTS

**Béton.** — On appelle *béton* le mélange d'agglomérant, de sable et de cailloux. C'est le béton proprement dit dont l'usage est le plus répandu. Le béton dit *béton Coignet* est formé d'agglomérant et de sable (avec quelquefois un peu de gros gravier). L'agglomérant est du ciment ou de la chaux hydraulique.

Le ciment donne de meilleurs résultats et est le plus employé. La chaux coûte moins cher et peut suffire dans beaucoup de cas.

Le béton proprement dit n'a pas besoin d'être comprimé; au contraire le béton Coignet exige un damage énergique, d'où des frais de main-d'œuvre. Le premier est le seul convenable pour les ouvrages marins.

*Béton ordinaire* ou *proprement dit.* — C'est lui qui a servi à construire en entier la jetée du pont de Newhaven et en grande partie le canal de Liverpool à Manchester.

A Liverpool, les murs des quais des nouveaux bassins sont en béton jusqu'au couronnement qui est en blocs de granit.

Le dosage employé est 1 partie de ciment pour 3 parties de sable et 5 à 7 parties de pierres, soit 200 kilogr. environ de ciment par mètre cube de béton.

Leibbrand en Allemagne a développé l'usage du béton dans ce pays; le pont de Munderkingen, qui a 50 mètres d'ouverture, est en béton de ciment.

A Genève, le pont de la Couleuvrenière, formé de deux arches de 40 mètres, est formé de la même substance; et, à Budapest, le Métropolitain souterrain est presque entièrement en béton sur une longueur de 3 220 mètres.

De Churruca, l'éminent ingénieur de Bilbao, a fait un projet qui comporte 300 000 mètres cubes de béton rien que pour le port extérieur.

Les grands avantages du béton sont d'abord de pouvoir être fait mécaniquement, rendant donc l'habileté de l'ouvrier inutile, et de donner une masse absolument imperméable.

Thurninger, Coustolle et Viennot ont bien constaté la supériorité du béton sur la maçonnerie dans les essais faits à la Rochelle.

De plus, le béton est ce qui résiste le mieux aux nouveaux projectiles de guerre (obus à la mélinite). L'obus torpille y fait à peine un trou de $0^{m},30$. Une voûte de 2 à 3 mètres d'épaisseur est douée d'une efficacité parfaite. Les forts allemands ont absorbé 4 millions de tonnes de ciment Portland pour fabriquer leur béton. Les vingt et un forts belges de la défense des ponts de Liége et de Namur ont consommé 1 100 000 mètres cubes de béton d'après les plans du général Brialmont.

(1) Voy. CANDLOT, *loc. cit.*, annexe VII, 375-390.

Pour le dosage du béton on peut dire qu'il faut mettre pour 1 mètre cube de pierres de la grosseur moyenne des pierres d'empierrement, $0^{m3},500$ de mortier. Si on prend comme pierres des cailloux roulés il faut $0^{m3},400$ de mortier.

Le mortier serait fait en mêlant 150 kilogr. de ciment avec 1 mètre cube de sable si l'on veut un béton moins cher et d'une résistance qui ne soit pas très considérable.

Pour les grandes résistances on prendra jusqu'à 1000 kilogrammes de ciment par mètre cube de sable (1).

Pour fabriquer le béton, on mélange le mortier (préparé à l'avance ou au moment même) avec les cailloux. Cela peut se faire à bras d'hommes, mais, pour les grands travaux, on préfère les machines bétonnières.

Une des meilleures est celle de Carrey employée à Bilbao. On mélange le ciment, le sable et les cailloux apportés séparément, le premier par une trémie, les deux autres par des chaînes à godets, dans un cylindre horizontal tournant à 20-30 tours à la minute et traversé par une hélice à pas très allongé. L'eau n'est ajoutée au mélange que dans la seconde moitié du cylindre.

En Allemagne, la bétonnière est formée d'un tonneau contenant des boulets qui serviront de malaxeur. Le cylindre est ouvert non par sa base mais sur sa longueur par un trou garni d'une grille qui laisse passer le mélange qu'on y jette; ensuite, on ferme cette ouverture avec un couvercle. On fait tourner deux minutes à sec, puis trois minutes en introduisant de l'eau; on ouvre le couvercle : le béton tombe à travers la grille qui retient les boulets mélangeurs. Il faut deux à trois minutes pour emplir cet appareil et une à deux minutes pour le vider.

L'appareil de Delacquis est formé d'une auge circulaire dans laquelle on met les matières à mélanger. Un agitateur constitué par des pièces d'acier en forme de soc de charrue brasse la masse qui est vidangée par une trappe ménagée au fond de l'auge et disposée au-dessus d'un wagonnet.

Il faut toujours avoir *bien lavé* les pierres et mettre *assez d'eau* pour avoir un mortier un peu clair ; mais il ne faut cependant pas que la quantité de l'eau soit telle qu'elle entraîne le ciment. On ne doit pas jeter le béton à la pelle, mais par grandes quantités, et il faut le damer légèrement.

On *verse* le béton *sous l'eau* avec un tube carré en planches de $0^{m},40$ de côté, dont la partie inférieure pose au fond de la fouille. On soulève ce tube empli de béton à l'aide d'une chaîne fixée à sa partie inférieure et on s'arrange pour que l'eau ne pénètre pas dans ce tube qui doit toujours contenir du béton jusqu'à un niveau supérieur à celui de l'eau.

*Béton Coignet.* — On mélange 1 mètre cube de sable avec 125 à 150 kilogrammes de chaux et 50 à 60 kilogrammes de ciment. Il faut que le mélange soit très bien fait avant d'ajouter l'eau, que l'eau ne soit mise qu'en proportion strictement nécessaire et que le béton soit comprimé très fortement lorsqu'on le met en place. Coignet a ainsi construit l'aqueduc d'amenée de l'eau de la Vanne et a obtenu de très bons résultats.

**Emploi des ciments pour les dallages, les enduits verticaux, les mélanges avec la chaux et avec certaines substances étrangères.** — Pour

(1) Voy. l'article du commandant PETITBON, numéro de janvier-février, *Revue du génie*, 1883.

les dallages le ciment doit non seulement être résistant à la compression, mais aussi à l'usure. Ce résultat ne s'obtient qu'avec des produits très cuits et de grande densité. Il faut que le sable ajouté au ciment ait été tamisé au tamis numéro 12 (20 mailles pour 1 centimètre carré) et qu'il ait été bien lavé.

Pour daller un sol ordinaire il faut un béton de $0^m,15$ d'épaisseur et, si le sol est mauvais ou si l'on doit faire passer des voitures sur le dallage, on lui donne une épaisseur d'au moins $0^m,20$.

On mélange d'abord 1 *partie de ciment* avec 4 *à* 5 *parties de sable* pour faire le mortier puis on y mêle du gros gravier dans la proportion de 1 *partie de mortier* pour 2 *parties de pierres*. Sur ce béton bien damé, on doit étendre une couche de mortier riche qui adhère au premier et présente une surface lisse.

Quand le mortier ainsi posé est bien dur (vingt-quatre heures après la pose du dallage), on l'arrose et on le couvre de sable humide que l'on humecte, et l'on n'arrête cette humidification du dallage qu'après quinze jours. Alors on peut le livrer à la circulation.

L'emploi de l'eau de mer est excellente pour gâcher le mortier destiné à ces usages ; la prise est plus lente et le travail est plus facile.

Pour les enduits verticaux on prend un mortier formé de 1 partie de ciment pour 2 ou 3 parties de sable et on lisse non pas à la truelle mais avec une taloche en bois.

Pour les enduits des réservoirs il faut un produit imperméable. On prend un mortier très riche formé de 1 partie de ciment pour 1 partie de sable. Il est bon de favoriser le durcissement en laissant d'abord le réservoir plein d'eau pendant quinze jours.

On a imaginé de faire des constructions de ciment renfermant des barres de fer ou d'acier. C'est François Coignet qui a, le premier, eu foi dans l'avenir de ces ouvrages dit en *ciment armé* ; Monier les appliqua souvent et, depuis 1888 environ, ce procédé prit un grand développement.

On a ainsi construit des tuyaux et des réservoirs, des égoûts et des galeries, des planchers et des ponts.

Ce genre de maçonnerie peut exister grâce à trois propriétés du fer : la première est l'égalité de coefficient de dilatation du fer et du ciment ; la seconde est l'adhérence du fer pour le ciment, la troisième est la non-oxydation du fer placé dans la masse du ciment.

Sur le continent européen on noie dans le ciment deux systèmes de barres parallèles en fer, telles que les barres de l'un des systèmes soient perpendiculaires à celles de l'autre système. Les Anglais et les Américains se contentent d'un des deux systèmes.

Hennebique Bonna, Coignet, Cottancin ont donné sur la disposition de la partie métallique des indications spéciales. Cottancin emploie des fers ronds de $0^m,004$ formant deux systèmes de fers parallèles disposés perpendiculairement et n'ayant pas d'attaches entre eux. Coignet relie les fers ronds de son système par des fils de fer attachés à la façon des treillageurs. Bonna se sert de réseaux métalliques dont les barres ont une section en forme de croix. Les ciments armés ont fait l'objet de rapports élogieux (1).

(1) Rapport de la commission des voûtes. *Revue technique*, F. Juven, éditeur, 20, rue Saint-Joseph, à Paris.

Une expérience de Bauschinger a montré qu'un incendie violent ne nuit pas à la solidité de semblables constructions.

En Amérique, on a fait des ponts de 40 mètres de portée en ciment armé. La galerie d'Achères, de 2000 mètres de longueur sur 5 mètres de diamètre, a été construite par Coignet également en ciment armé ainsi que beaucoup d'autres travaux importants.

**Destruction des mortiers par la mauvaise qualité de l'agglomérant.** — Les éléments de désagrégation sont : la chaux libre, la magnésie, le sulfate de chaux.

La chaux libre non hydratée, qui s'éteint avec lenteur, gonfle le mortier et détruit sa cohésion.

Il suffit de 1 p. 100 de chaux libre, d'après Le Châtelier, pour réduire de moitié la résistance d'un ciment.

La magnésie fait le même effet, mais son mauvais effet ne se produit souvent qu'après plusieurs années et les essais de début ont souvent été très satisfaisants.

Le sulfate de chaux se combine avec l'aluminate de chaux d'après Candlot à qui j'emprunte la substance de ce chapitre, et cette combinaison est la cause de la dislocation des mortiers. Il y a cependant des mortiers qui en renferment beaucoup et qui ne s'altèrent pas d'une manière suspecte. Cela tient à ce que le sulfate de chaux existait dans le produit hydraulique avant la cuisson et à ce que celle-ci n'a pas été trop intense. Si 2 à 3 p. 100 de ce sel ont été ajoutés après cuisson au ciment, le mortier fabriqué avec ce ciment ne tardera pas à se décomposer.

Les eaux séléniteuses sont nuisibles aux maçonneries.

**Destruction des mortiers par les agents extérieurs.** — Ces agents sont la gelée, les oscillations de la température et la composition chimique de l'eau avec laquelle le mortier est en contact. Ils agissent peu sur le portland, davantage sur les chaux hydrauliques. Les produits alumineux sont surtout sensibles aux grandes variations de la température. Il est à remarquer qu'une eau très pure détruit plus vite un mortier qu'une eau carbonique. En fait, les eaux douces n'accélèrent pas beaucoup le travail de désagrégation.

L'eau de mer, qui contient du sulfate de magnésie, donne du sulfate de chaux qui altère les agglomérants des mortiers et cela d'autant plus que ce sulfate de magnésie se renouvelle, c'est-à-dire que la maçonnerie étant alternativement plongée dans l'air et dans l'eau, une nouvelle quantité d'eau la pénètre à chaque immersion.

Une cause importante de détérioration par l'eau de mer est la perméabilité des maçonneries dont les mortiers ne sont pas assez riches en ciment.

## THÉORIES SUR LA CONSTITUTION DES CHAUX HYDRAULIQUES ET DES CIMENTS

Vicat pensait qu'il se forme pendant la cuisson un silicate de chaux et un silicate d'alumine dont l'hydratation constitue la solidification des mortiers.

Fuchs (1833) supposait que la cuisson rendait seulement la silice soluble et que la silice et la chaux ne se combinent qu'au moment du gâchage en présence de l'eau.

Rivot et Chatonay admettaient que les ciments cuits renfermaient les silicates de chaux et d'alumine et de l'aluminate de chaux. L'hydratation du premier de ces sels est d'après eux celle qui se produit d'abord, mais c'est l'hydratation des trois sels qui fait la prise ; c'est, en somme, la théorie de Vicat légèrement modifiée.

Pettenkofer et Feichtinger reprirent la théorie de Fuchs et leurs conclusions furent combattues par Winckler (1858). Heldt se rallie en principe à la théorie de Vicat, et propose des formules pour exprimer la constitution des silicates de chaux hydratés qui prennent naissance pendant la prise.

Fremy défendit des théories analogues à celles de Vicat et de Rivot et Chatonay. Michaëlis, Landrin, Merceron-Vicat et Knapp (1876) apportèrent tous des idées intéressantes, mais la question ne fut vraiment tranchée qu'après les travaux expérimentaux de Le Châtelier (1887). Nous allons les résumer en peu de mots :

En étudiant les combinaisons de la silice, de l'alumine et de l'oxyde de fer avec la chaux, Le Châtelier a vu que, parmi les trois silicates de chaux qui pouvaient se former, un seul, le composé $SiO^2$, 3 CaO est susceptible de faire prise dans l'eau : que les trois aluminates possibles font tous prise avec l'eau ; que tous les ferrites de chaux s'éteignent et même gonflent comme la chaux vive ; que le silicate $SiO^2$, 2 CaO se réduit en poudre spontanément, amenant la destruction de la substance qui le renferme.

L'étude microchimique faite au microscope polarisant pour les ciments de Portland a montré qu'ils sont formés du silicate tricalcique qui s'est produit par précipitation chimique au milieu d'une masse fondue de plusieurs silicates qui restent neutres pendant le durcissement.

Si l'on recommence la même étude optique avec les ciments hydratés on trouve des cristaux hexagonaux d'hydrate de chaux et des cristaux extrêmement petits d'un silicate qui a pu être reproduit de synthèse, qui est le seul stable en présence de la chaux et qui a pour formule $SiO^2$,CaO + 2,5 $H^2O$. On voit aussi des cristaux groupés en sphérolithes que l'on croit être de l'aluminate $Al^2O^3$, 3 CaO + 12 $H^2O$, le seul aluminate stable en présence d'un excès de chaux.

On a pu prouver l'existence de cet aluminate dans les ciments à prise rapide de Vassy. Le Châtelier admet alors que la réaction fondamentale du durcissement est la suivante :

$$SiO^2.\ 3\,CaO + Aq = SiO^2,CaO + 2{,}5\ H^2O + 2\ Ca(OH)^2.$$

La prise par suite de l'hydratation de l'aluminate serait exprimée par l'équation :

$$Al^2O^3,\ 3\,CaO + Aq = Al^2O^3,\ 3\,CaO,12\,H^2O.$$

Le ferrite de chaux n'intervient pas et même n'existe pas dans les ciments à prise lente, mais il est présent et actif dans les ciments à prise rapide.

Une idée intéressante émise par Le Châtelier est que la cristallisation qui

accompagne la prise de tous les composés qui durcissent en présence de l'eau résulte de la production d'une dissolution sursaturée (1) à cause de la différence de solubilité des corps qui font prise, ceux-ci ne pouvant pas exister longtemps en présence de l'eau.

C'est ce qui explique la forme particulière en cristaux 100 fois plus longs que larges, qu'affectent les éléments cristallins après la prise. Ces longs prismes sont soudés à des points centraux et forment des groupements sphériques.

K. Zulkowski (2) a proposé une théorie sur la prise des matières hydrauliques naturelles et artificielles.

Tout d'abord il s'est demandé pourquoi la scorie refroidie vite fournit des matières hydrauliques (ciment de laitier) et pourquoi la scorie refroidie lentement n'en fournit pas. Il a trouvé dans la scorie granulée (refroidie rapidement) un bisilicate basique de calcium et d'aluminium qui a conservé sa composition et qui est capable d'hydratation tandis que ce silicate se dissocie lorsque le refroidissement est lent.

Zulkowski a remarqué que les scories donnaient des substances faisant prise plus facilement lorsqu'on les immergeait dans des solutions de chaux ou d'alcalis caustiques. Il pense que cela tient à ce que ces bases puissantes attaquent chimiquement les substances inertes et facilitent ainsi l'absorption de l'eau. Il a, de plus, émis sur le rôle de la chaux libre contenue dans les ciments des idées intéressantes qui consistent en fait à dire que cette chaux libre, dans le portland, sert simplement à maintenir l'alcalinité de l'eau absorbée et à faciliter ainsi le durcissement.

Schuliatschenko (3) a fait une étude sur les ciments Portland destinés aux travaux maritimes. Il rappelle que Liamin a imaginé une méthode pour séparer les cristaux d'hydrate de calcium libre dans un échantillon pulvérisé de ciment en jetant la poudre dans une solution d'iodure de méthyle et de benzène mêlés dans la proportion telle que le mélange ait une densité de 2,3.

L'hydrate reste alors seul en suspension et peut être séparé et dosé. On a pu voir ainsi que la quantité de chaux augmente pendant la prise jusqu'à la fin du durcissement, c'est-à-dire tant que le durcissement du mortier augmente. Cela confirme l'équation de Le Châtelier et semble prouver que l'addition de pouzzolane aux mortiers de ciment Portland pour accroître leur dureté est inutile.

L'effet de l'acide carbonique des eaux consiste alors à transformer la chaux libre en carbonate à la surface sans que cette action puisse se propager bien loin dans le centre de la masse (Schuliatschenko); mais l'excès d'acide carbonique devrait avoir pour effet de dissoudre le carbonate neutre à l'état de bicarbonate soluble. C'est bien ce qui se produit d'abord d'après Schiffner (4), mias cet auteur a fait voir que cette action est limitée par ce fait que la silice et l'alumine de consistance gélatineuse se recouvrent rapidement d'un enduit d'organismes végétaux.

(1) LE CHATELIER, *Annales des mines*, mai-juin 1887.
(2) *Chem. Ind.*; *Thonind. Zeit.*, XXII (26), 285-291; (27), 316-320; (30), 363-365.
(3) *Thonind. Zeit.*, XVII, 400.
(4) Assemblée générale des fabricants allemands de ciment Portland en 1898 (*Chem. Zeit.* XXII (20), 184.

Rebuffat (1) pense que la composition de tous les ciments hydrauliques est identique après la prise et qu'ils sont formés d'un mélange d'hydrate, de silicate hydraté et d'aluminate de chaux hydraté mélangés d'une certaine quantité de substances inactives. D'après lui, ce serait l'orthosilicate $SiO^4Ca^2$ qui, en faisant prise, donnerait le silicate hydraté $2(SiO^2, 2CaO)H^2O$ et, dans les ciments très siliceux seulement, on pourrait admettre l'existence du silicate $SiO^2.CaO$.

Torneböhm (2) a confirmé les travaux de Le Châtelier, et Spencer et Newberry (3) ont étudié les ciments à prise lente. Ils ont proposé quelques formules un peu différentes de celles de Le Châtelier sans critiquer le fond de sa théorie.

Nous terminerons en parlant des matériaux de construction artificiels, tels que les pierres et les verres (Voy. A. Granger, *Mon. sc.*).

Les matières servant à remplacer les pierres naturelles doivent répondre à un certain nombre de conditions : *résistance* suffisante pour supporter les efforts de toutes natures, *dureté* telle qu'elle n'empêche pas la taille à la forme voulue, *résistance aux intempéries* pour empêcher le délitement.

Ceci posé, les pierres artificielles peuvent être ramenées à trois types :

La brique est le type caractéristique. Elle est à base de silicate d'alumine hydraté que l'on transforme par la chaleur en silicate anhydre résistant, ne pouvant plus revenir à l'état plastique par addition d'eau.

Il y a encore le grès qui est une terre cuite à texture vitrifiée. On l'emploie pour le pavage, le carrelage ; dans ce dernier cas, la poudre est moulée à sec. On peut encore fabriquer des carreaux artificiels en chauffant un mélange de silice, kaolin, verre, fluorure et plâtre.

George et Werner ont breveté un procédé pour imiter le marbre. Ils cuisent certains silicates de manière à les rendre anhydres, après y avoir incorporé une quantité déterminée de sable ou de matières réfractaires. On ajoute encore du fluorure de calcium et du silex. Le tout est pulvérisé et fondu au creuset. On prépare de même une masse colorée quelconque et on verse les deux matières fondues dans un moule. Comme cette dernière est plus fusible que la précédente, le mélange n'est pas complet et il en résulte une matière d'un aspect tout spécial.

Il y a encore la pierre de verre qui est une variété de porcelaine de Réaumur et qui forme le passage des produits céramiques aux produits vitreux.

Le principe en est le suivant : la masse destinée à former le verre est amenée par la chaleur à l'état vitreux, puis on incorpore un treillis métallique dans sa masse.

L'idée première appartient à Hyatt de New-York. Depuis, une série de brevets ont été pris, et nous devons signaler les travaux de Becoulet et Bellet (1886), qui introduisaient un réseau métallique entre deux couches de verre laminées successivement ; de Appert (1892), qui lamine simultanément les deux couches de verre ; de Shumann (1892), qui a, le premier, trouvé une solution pratique et

(1) Gaz, *Chim. ital.*, tome XXVIII, vol. 2, 1898.
(2) *Thonindustrie Zeit.*, 1897, 1148-1157.
(3) *Journ. Soc. chem. Ind.*, 1897, 887.

introduit le verre armé dans le commerce. Il coûtait alors 13 fr. 50 le mètre carré.

Depuis, des brevets ont été pris dans tous les pays et sont exploités dans des usines spécialement construites à cet effet.

Les propriétés nouvelles procurées ainsi au verre sont : la ténacité et la cohésion. Si l'on vient à casser ou féler un tel verre, les fragments restent joints et adhérents et ce n'est qu'en coupant les fils de fer que l'on parvient à les séparer. La rupture d'une feuille de verre armé n'entraîne donc ni la chute, ni la projection des débris. Cette propriété est précieuse au point de vue des incendies, parce que le verre armé n'offre plus de passage aux flammes.

La résistance du verre laminé ordinaire est de 210 à 215 kilogr. par centimètre carré ; cette résistance peut être triplée avec le verre armé.

L'obtention d'un bon verre armé nécessite une *liaison intime* entre le verre et son support. Pour obtenir ce résultat il faut que tous deux soient portés préalablement à une température qui ne doit pas être inférieure à *1000°*, et plus vaut mieux encore.

Quant à la substance destinée à former le *reseau*, seuls le fer et l'acier peuvent être utilisés, et surtout un *acier doux* à très faible teneur en carbone. Ces fils sont tréfilés de manière à acquérir un poli parfait, et une certaine élasticité. Les aciers au nickel doivent être rejetés parce qu'ils absorbent des gaz à chaud et les laissent ensuite se dégager à froid.

Le réseau doit être tendu au moment de son introduction et on doit maintenir la surface du métal absolument propre ; le contact de la peau et des corps gras est à éviter.

Ces substances ont l'avantage d'économiser les frais de cuisson. Les réactions qui se produisent dans la fabrication donnent naissance à des hydrates qui enrobent et maintiennent soudés les produits de la composition.

Nous distinguerons :

A. *Les pierres de ciment.* — Elles sont formées soit de ciment seul, soit plus généralement de ciment accompagné d'une matière inerte : pierres, débris séchés des hauts fourneaux, granits, sable quartzeux, etc. Le béton en est une variété, nous en avons assez parlé.

Le procédé de fabrication ne varie pas énormément : on ajoute suffisamment d'eau aux matériaux précédents pulvérisés pour former une pâte que l'on moule, et traite ensuite par du silicate de soude en solution ou de l'alun aussi en solution.

On est même parvenu ainsi à former une sorte de marbre artificiel qui se taille et se polit comme le marbre naturel.

B. *Pierres à base de chaux.* — Le procédé le plus ancien et le plus simple consiste à mélanger à un lait de chaux suffisamment de sable pour obtenir une masse homogène, qu'on laisse durcir à l'air. On façonne ensuite à la presse et on immerge les briques, un peu séchées, dans une solution très étendue de silicate de soude pour les faire durcir. On a ainsi des briques d'un bon usage et d'un prix peu élevé.

Un autre procédé consiste à soumettre un mélange analogue au précédent à l'action de la vapeur d'eau à une température variant de 130 à 300°. Il se forme un hydrosilicate imperméable, dur comme de la pierre.

Par des procédés analogues on est arrivé à obtenir des briques d'une certaine

résistance, puisque, prises à la sortie de l'étuve, c'est-à-dire n'ayant pas subi le durcissement qu'amène l'action de l'air, elles offraient des résistances de 336 kilogr. par centimètre carré.

On a aussi proposé de faire agir sur un mélange formé comme les précédents, du gaz carbonique. Il se forme alors du carbonate de chaux à côté de l'hydrosilicate calcaire.

L'addition d'argile aux mélanges précédents est très avantageuse, la masse est plus facile à presser, le durcissement est plus rapide et la pierre offre une solidité plus grande.

Le plâtre mêlé à des oxydes métalliques de magnésium, aluminium, zinc et certains phosphates donne des masses d'aspect porcelanique.

C. *Pierres à base de magnésie.* — La magnésie calcinée mélangée à une solution de chlorure de magnésium, donne naissance à de l'oxychlorure de magnésium durcissant très vite. Ce mélange additionné de sable ou de matière inerte fournit un ciment durcissant extrêmement.

L'addition de sulfite de sodium donne plus de dureté encore aux pierres ainsi obtenues.

D'autres brevets préconisent l'addition de sulfate de magnésie, de fluorure de calcium, de silicate de soude, et les produits obtenus sont toujours très durs et très résistants.

Enfin on fabrique des pierres artificielles non cuites à base de matières organiques, telles que :

*Le liège* qui, mélangé à une bouillie d'*argile* et de *chaux* puis tassé et séché, fournit une brique excessivement légère dont la résistance est de $2^{kg},800$ par centimètre carré. Cette masse est très mauvaise conductrice de la chaleur, aussi sert-t-elle d'isolant calorifique.

*Papier mâché.* — Les débris de papier sont imbibés d'eau, séchés, et mélangés à de la colle de farine et de la cendre. On se sert de la pâte ainsi obtenue pour faire des reliefs et des moulures dans les constructions.

# LES COMBUSTIBLES

## LES COMBUSTIBLES SOLIDES

### Le bois.

Le bois peut être employé tel qu'il est lorsque l'arbre vient d'être abattu; il peut être desséché ; il peut être carbonisé. La carbonisation peut être faite par divers procédés selon que l'on se propose de conserver les produits volatils ou qu'on se résout à les perdre.

**Bois vert.** — La substance chimique fondamentale du bois est la cellulose à laquelle viennent se mêler des gommes, des essences, des résines et des cendres, sans parler de l'eau dont la proportion est très variable. Si l'on suppose que tout l'oxygène est combiné à l'hydrogène, on arrive à la proportion de 50 p. 100 environ pour l'eau de constitution (chiffre moyen). La quantité de carbone oscille autour de 49 p. 100; celle de l'hydrogène dépasse peu 1 p. 100 et celle des cendres varie de 1 à 3 p. 100.

La qualité des cendres a de l'importance : on sait que les bases sont surtout la chaux, la potasse, la soude (moins abondante), la magnésie et l'oxyde de fer à l'état de silicates, de carbonates, de phosphates, de sulfates et de chlorures. Les sels alcalins solubles peuvent atteindre 15 à 20 p. 100 du poids total des cendres. Lorsque l'on emploie, comme en Suède, le bois dans la métallurgie, on doit redouter les bois riches en sulfates (la proportion de l'acide sulfurique pouvant atteindre 45 p. 100) et surtout ceux contenant beaucoup de phosphore (la quantité d'acide phosphorique arrivant quelquefois au chiffre considérable de 8 p. 100 du poids des cendres).

Le procédé qu'on emploie consiste d'abord à n'employer en métallurgie que des bois résineux renfermant 4 à 5 fois moins de phosphore que les bois touffus et en les écorçant parce que leur écorce est 12 à 15 fois plus riche en phosphore que l'aubier et le bois du centre (bois parfait). Il faut dire que les acides phosphorique et sulfurique sont fixés à de fortes bases donnant des sels fusibles à haute température qui s'éliminent ainsi d'eux-mêmes, rendant beaucoup moins nuisible la présence des éléments soufre et phosphore.

Le bois vert ne peut guère servir pour des opérations exigeant une température supérieure à 1500°.

Au point de vue des propriétés physiques on sépare les bois en bois durs, bois tendres et bois résineux. Le poids spécifique des premiers est compris entre 0,57

(orme) et 0,77 (hêtre); le chêne (0,71), le frêne (0,67) et l'érable (0,64) sont intermédiaires.

Les bois tendres ont un poids spécifique voisin mais inférieur à 0,55; ce sont le bouleau (0,55), l'aune (0,54), le tilleul (0,44), le peuplier (0,39). Enfin, les bois résineux sont par leur densité comparables aux bois tendres, ce sont : le pin (0,55), le sapin (0,47-0,48), le mélèze (0,47). Ce sont les plus riches en hydrogène.

La température d'inflammabilité du bois est considérée comme étant voisine de 300°. Il est certain qu'elle varie d'une espèce à l'autre et qu'elle est plus faible pour les bois des deux dernières catégories.

Il est possible qu'en reprenant ces déterminations, on trouverait cette température plus basse qu'on ne le croit ordinairement.

La quantité d'eau contenue dans le bois vert est minima au moment de la chute des feuilles : c'est pourquoi ce moment est choisi pour abattre les arbres. On conserve ensuite les bûches contenant de 30 à 50 p. 100 d'eau dans des hangars pour qu'elles sèchent spontanément à l'air. Elles perdent alors environ la moitié de leur humidité après deux étés de séchage.

Le pouvoir calorifique du bois vert atteint à peine 3 000 calories. On sait qu'on ne mesure pas le bois au poids, mais au volume dont l'unité choisie, le stère, est le mètre cube. Un stère de bois vaut 5 à 6 francs en France. Le prix le plus bas est celui du stère de branchage, payé en Suède seulement de 1 à 2 francs.

La mise en stère s'appelle le *cordage*.

On peut exploiter les forêts en coupant chaque année une partie de la forêt et en laissant seulement quelques grands arbres qui protègent le développement des taillis. C'est l'*exploitation* du taillis *sous futaie*. Elle rend 3, 4 et souvent 8 à 10 stères par an et par hectare si l'on accorde à la partie coupée une vingtaine d'années pour se reformer.

Si l'on abat complètement la forêt, il faut lui donner plus de quatre-vingts ans avant un nouvel abatage; c'est ce qui est pratiqué en Autriche pour les bois résineux. Le rendement annuel est alors de 3 à 6 stères.

L'abatage coûte 0 fr. 25 à 0 fr. 50 par stère; le débit et le cordage atteignent le même prix.

Le transport par bateau revient à 2 et jusqu'à 5 centimes la tonne par kilomètre, prix auquel il faut ajouter 24 p. 100 de sa valeur pour l'usure, les pertes dues aux vols et aux accidents, par 100 kilomètres parcourus.

Le roulage coûte 20 centimes sur route, 30-70 centimes sur chemins de forêt, et à 5 centimes par chemin de fer.

**Bois desséché.** — L'intérêt qu'il y a à dessécher complètement le bois consiste à éviter dans les transports le roulage du poids de l'eau qu'il contient, et surtout à augmenter son pouvoir calorifique qui passe de 3000 à 4000 calories.

Si on veut seulement enlever au bois de l'eau sans l'altérer chimiquement, il ne faut guère le chauffer à une température supérieure à 130°.

Vers 170° la perte de poids est beaucoup plus grande (40 p. 100 au lieu de 20 p. 100 du poids du bois séché à l'air sans chauffage), mais ce bois torréfié est déjà altéré. A 250°, on aurait le charbon roux.

La dessiccation peut être faite par le passage sur le bois contenu dans de grandes pièces, de gaz chauds provenant d'un foyer spécial ou des fumées d'un four voisin (chaleurs perdues) ; et, le contact de ces gaz pouvant provoquer des incendies, on doit alors soit les refroidir, en les mêlant par exemple avec de l'air froid, soit les filtrer pour les priver des particules incandescentes qu'ils peuvent avoir entraînées. La dessiccation peut être pratiquée par des conduites circulant autour des amas de bois et traversées par des gaz chauds. Dans ce second cas, l'utilisation de la chaleur est moins complète, la consommation du combustible étant représentée par le nombre 3, si on représente par 2 le poids du combustible nécessaire dans le premier cas à la dessiccation de 10 parties de bois.

Il est avantageux que les gaz chauds sortent à la partie inférieure de la chambre dans laquelle ils dessèchent le bois, afin de permettre la condensation de l'eau à l'endroit où elle ne rencontrera plus de bois.

Si l'issue des gaz humides était en haut, ils devraient sortir à 100° pour entraîner l'eau à l'état de vapeur, ce qui correspondrait à une dépense inutile de calorique.

On arrive à réaliser une économie de 50 p. 100 environ sur le combustible en employant le système des galeries à chauffage méthodique. On peut en voir fonctionner un système très bien réglé dans l'importante tuilerie de Montchanin où le corps à dessécher, au lieu d'être du bois, était des tuiles.

L'opération consiste à faire cheminer des trucs glissant sur des rails et contenant les morceaux de bois dans la longueur d'une galerie fermée à ses deux extrémités par une porte à deux battants en fer et traversée par des gaz chauds circulant en sens inverse des trucs, qui passent donc, petit à petit, de la température ordinaire jusqu'à celle des gaz chauds envoyés dans la galerie à 130°.

Si l'on s'arrange pour que le sol de la galerie soit un peu plus élevé à l'extrémité où entrent les trucs et où sortent les gaz entraînés au moyen d'une cheminée d'appel, on peut obtenir un bon tirage dans la galerie ; cela permet aussi de refroidir le bois avant de le laisser sortir, à la faveur du courant d'air froid appelé de l'extrémité de sortie. Il en résulte que le bois qui est entré froid et humide sort froid et sec, toute la chaleur restant donc dans la galerie.

Les gaz qui sortent par la cheminée d'appel n'emportent presque pas de chaleur, puisque celle-ci est située près de l'extrémité froide de la galerie par laquelle entrent les trucs.

L'eau se condense sur des rigoles placées sur les parois de la galerie et communiquant avec des ouvertures latérales permettant de la recueillir, et peut-être d'utiliser la chaleur qu'on emporte.

Il faut toujours à peu près trente-six à quarante-huit heures de séjour dans les chambres ou dans les galeries pour dessécher du bois.

Avec la dessiccation en tas pratiquée dans les forêts des Ardennes, on peut arriver à ce résultat en trente heures avec une dépense de combustible qui ne dépasse pas celle des galeries (10 p. 100).

Le charbon est mis en tas et, dans le canal central que l'on a ménagé, on a mis un petit foyer surmonté d'une sorte de hotte en tôle et ventilé du dehors.

On opère sur 30 mètres cubes à la fois. Le tas de bois doit être recouvert de terre et de gazon; sa forme est rectangulaire.

Si le bois a été seulement desséché, son pouvoir calorifique ne dépasse guère 3600 calories; si la torréfaction a été poussée plus loin, ce nombre croît jusqu'à 5000 et même 7000 calories, si l'on a été jusqu'à la formation de charbon roux qui contient 70-75 p. 100 de carbone.

La dessiccation simple d'une tonne de charbon coûte 1 à 2 francs.

**Bois carbonisé ou charbon de bois.** — On carbonise le bois par le procédé des meules, lorsque l'on se propose seulement d'obtenir du charbon de bois et on fait l'opération dans des fours ou des cornues quand on veut conserver les produits volatils de la distillation.

*Carbonisation en meules.* — Il est bon de faire l'opération en forêt pour n'avoir pas à transporter le poids des substances qui partiront pendant la carbonisation. Les bois trop verts donnent un mauvais rendement, ceux qui sont trop secs brûlent trop bien. Les meilleures conditions sont remplies par un bois séché à l'air pendant un ou deux ans et provenant d'un arbre de quinze à vingt ans, et même de cinquante à soixante ans si l'on traite un bois résineux.

Les meules sont ou bien rondes ou bien longues et rectangulaires (pour les bois résineux, en Autriche).

Les dimensions sont, pour les meules rondes, de 6 à 10 mètres pour le diamètre et 2 à 3 mètres pour la hauteur, de manière que la hauteur soit comprise entre le quart ou le tiers du diamètre. On a des meules contenant environ 100 stères en moyenne. Il est bon de ne pas dépasser 200 stères: mais on en fait quelquefois d'une capacité de 600 stères.

Il faut avoir soin de placer la meule sur un terrain bien sec, un peu plus élevé que le sol voisin et surtout à l'abri des vents régnants. Si le sol n'est pas assez sec, on dresse avec soin une aire de terre qu'on tasse fortement. Le revêtement d'herbe et de fumerons et d'argile doit être compact. Une cheminée verticale formée par quatre pieux placés au centre de la meule et communiquant avec un canal d'entrée de l'air ménagé à la base permet la circulation de l'air, des gaz et de la vapeur d'eau pendant la première partie de l'opération qui dure huit à dix jours et n'a pour but que de chasser l'eau du bois à traiter. Le feu a été allumé au moyen de fagots enflammés jetés par la cheminée.

Cette première période est la *suée*.

Ensuite, on bouche l'orifice de la cheminée et celle du canal d'amenée de l'air et on perce la meule d'ouvertures petites, des évents, placées circulairement et en allant du sommet vers la base de la meule. Alors, l'air entre par les interstices du revêtement de la meule et les gaz sortent par ces évents. C'est la *période d'étouffée*.

On surveille avec soin la forme de la meule qui doit rester bien symétrique par rapport à son axe et également chaude sur toute sa surface.

La combustion s'active en se propageant circulairement. Vers la fin on a ce qu'on appelle la période de *grand feu*.

Il faut quinze jours pour une petite meule ordinaire.

Une équipe de deux ouvriers avec leurs deux aides suffit au traitement de

trois meules dont l'une est en construction, la seconde en activité et la troisième en refroidissement.

Le poids de charbon obtenu représente 15 ou 18 ou 22 p. 100 du poids du bois employé. On pourrait arriver à 28 p. 100 dans une expérience conduite scientifiquement. Par rapport au volume du bois, celui du charbon est le tiers ou la moitié du premier selon que le bois est ordinaire ou résineux.

Les frais de la carbonisation sont de 0 fr. 25 à 0 fr. 40 par stère de bois carbonisé; avec les autres frais, il faut compter 0 fr. 80 à 1 fr. 40.

Le prix du charbon de bois rendu à l'usine est ordinairement de 60 francs la tonne. Les valeurs minima et maxima sont 35 et 100 francs.

*Carbonisation dans les fours.* — On peut encore faire du charbon de bois dans les fours en maçonnerie dans laquelle on a réservé des évents. Le sol incliné permet de recueillir les goudrons. Le rendement est aussi un peu plus fort, mais le four est fixe, tandis que la meule est facile à faire où la coupe du bois a eu lieu et elle évite des frais de transport, ce qui lui donne un réel avantage.

Si l'on veut obtenir tous les produits volatils de la distillation du bois en vase clos, on se sert de cornues métalliques. On recueille alors des goudrons d'où l'on retirera la créosote et le gaïacol, de l'acide acétique, de l'alcool méthylique. Comme c'est avec l'acétate de chaux qu'on fait l'acétone qui est employée à faire le chloroforme; comme c'est avec l'alcool méthylique renfermant une proportion déterminée d'acétone qu'on fabrique le méthylène blanc qui sert à dénaturer l'alcool, on voit que les produits de la distillation du bois ne sont pas sans intérêt.

**Propriétés.** — Pour un même bois sec on peut obtenir plusieurs charbons selon que la carbonisation a été faite à une température plus ou moins élevée. Tout d'abord le rendement est plus faible si on a chauffé plus fort. Il est six fois et demie moindre à 1900° de celui obtenu à 160°. C'est qu'entre 160 et 250° beaucoup de matières volatiles sont expulsées. Vers 280-330° se forment des charbons roux et légers qui servent à la préparation de la poudre. Plus haut, l'acide carbonique et l'eau, en présence du charbon en excès, donnent de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. On peut éviter la réduction de l'acide carbonique même en laissant la température s'élever, à la condition de chauffer très lentement.

La proportion de carbone est plus grande dans le charbon de bois s'il a été préparé à haute température (65 p. 100 à 260° et 96 p. 100 à 1500°), mais le charbon devient trop friable et constitue la *braise*. Ces conditions ont été étudiées par Violette, de Lille, et confirmées par Karsten.

Il s'enflamme à 360° dans l'air et à 230° dans l'oxygène (Moissan). Le charbon de bois a la forme du morceau de bois dont il provient; il est noir, sonore et tache un peu les doigts.

Son pouvoir calorifique atteint 8000 calories.

Il paraît très léger parce qu'il est poreux, ce qui lui donne une densité apparente égale à 0,20 ou 0,40; mais son poids spécifique réel est souvent 1,50 et peut atteindre jusqu'à 2.

Les cendres forment 3 à 4 p. 100 du poids du charbon. Comme il est très hygrométrique, il renferme 6 à 7 p. 100 d'eau et quelquefois 12 p. 100.

## La tourbe.

La tourbe n'est pas d'origine fossile. Elle se produit de nos jours dans les endroits humides où des mousses pourrissent en présence d'eau stagnante à la température de 10° environ. La matière est d'autant plus foncée et plus dense qu'elle est de formation plus ancienne.

Elle s'enflamme a 250° ; son pouvoir calorifique dépasse rarement 3000 calories et sa température de combustion n'atteint pas celle du bois. Après avoir été séchée à l'air, elle contient encore 20 à 40 p. 100 d'eau et 5 p. 100 de cendres.

Sa composition se rapproche de celle de la cellulose, quoique un peu moins riche en oxygène. On n'a pas souvent intérêt à la distiller, parce que les produits volatils seraient ceux de la distillation du bois, mais le charbon produit serait inutilisable parce qu'il serait pulvérulent. On gazéifie quelquefois la tourbe. Nous en reparlerons à propos des combustibles gazeux.

Les localités où l'on trouve des tourbières ne sont pas rares ; en France, des tourbières existent dans les départements de la Somme, de l'Oise, de l'Aisne, des Vosges et du Jura, etc. ; en Allemagne, on les rencontre surtout au nord du Hanovre et autour de Munich ; en Suède et en Irlande, en Russie, en Syrie, on en trouve dans beaucoup de localités.

Le mode de formation de la tourbe aux dépens des végétaux dans des marais contenant aussi une faune assez abondante explique la présence de l'azote dans cette substance ; c'est de l'azote provenant surtout des albumines végétales et aussi des matières protéiques animales.

L'exploitation se fait souvent à main d'homme au moyen de bêches ; quelquefois, on emploie des dragues.

Le peu de valeur de la tourbe comme combustible ne permet son emploi que lorsqu'on peut s'en servir sur place, car elle ne vaut pas les frais d'un transport. Son prix est de 5 à 10 francs la tonne ; on l'agglomère avec des combustibles meilleurs pour en faire des briquettes.

On a aussi employé les propriétés absorbantes de certaines tourbes pour la fabrication de l'ouate (Redon) et pour celle d'une matière textile appelée béraudine.

On distingue plusieurs variétés de tourbes : tourbe de mousses, tourbe des bruyères, tourbe des roseaux, tourbe d'herbe, tourbe de bois, tourbe marine ou d'algues, tourbe amorphe, tourbe fibreuse et enfin tourbe pressée lorsqu'elle a été comprimée dans des machines spéciales (cette dernière possède une puissance calorifique supérieure à 5000 calories).

Le tableau suivant (Voy. Fischer, Wagner et Gauthier, t. I, p. 26, édition 1901) montre la composition des diverses tourbes allemandes :

| ANALYSES DE TOURBE SÈCHE. | C. | H. | O. | Az. | CENDRES. | NOMS DES CHIMISTES qui ont fait les analyses. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Tourbe compacte de Brême. | 57,84 | 5,85 | 32,76 | 0,95 | 2,60 | Brenninger. |
| — — — | 57,03 | 5,56 | 34,16 | 1,67 | 1,57 | |
| — de Grünewald..... | 49,88 | 6,56 | 42,42 | 1,16 | 3,72 | |
| — de Harz..... | 50,86 | 5,80 | 42.70 | 0,77 | 0,57 | Websky. |
| — — ..... | 62,54 | 6,81 | 29,24 | 1,41 | 1,09 | |
| — de Linum..... | 59,47 | 6,52 | 31,51 | 2,51 | 18,53 | |
| — de Hündsmühl..... | 59,70 | 5,70 | 33,04 | 1,66 | 2,92 | |
| — pressée de Bavière.. | 55,60 | 5,87 | 32,70 | 0,85 | 4,98 | R. Wagner. |
| — de Bade ..... | 50,30 | 5,60 | 32,56 | 2,62 | 9,21 | Pertersen. |
| — pressée de Gifhorn.. | 56,02 | 5,57 | 34,60 | 1,11 | 2,70 | Fischer. |

On a trouvé dans des tourbes d'Aussée, en Styrie, des masses amorphes, brunâtres, élastiques et gélatineuses, insolubles dans l'alcool et l'éther, solubles dans la potasse. C'est la dopplérite $C^{10}H^{12}O^5$.

On a essayé de carboniser la tourbe en tas ou dans des fours pour en faire une sorte de coke. Le rendement est de 30-35 p. 100. Le produit renferme beaucoup de cendres et ne présente pas de grandes qualités.

## Le lignite.

Le lignite est d'origine fossile. Il est le premier terme de ces substances combustibles de formation ancienne que l'on peut classer en tenant compte de la quantité croissante de carbone fixe qu'elles donnent à la distillation et aussi en considérant l'étage géologique de plus en plus bas auquel elles appartiennent. Ce sont : le lignite, les houilles sèches, les houilles grasses, les houilles maigres ou anthraciteuses.

L'étage de la craie sépare celui qui renferme le lignite de celui qui contient les houilles sèches. C'est un premier caractère différentiel.

Un autre est tiré de la comparaison des premiers produits de la distillation sèche : le lignite donne des vapeurs acides (par l'acide acétique) tandis que la houille donne des vapeurs ammoniacales. On a dit aussi que la houille chauffée avec de la potasse ne donne pas de liquide brun, tandis que le lignite fournit dans ces conditions une solution dont la couleur brune est due aux composés humiques. La perte de poids à la dessiccation à l'air chaud ne passe pas pour le lignite par un maximum. L'humidité est aussi beaucoup plus forte pour le lignite qui parvient à contenir jusqu'à 10 p. 100 d'eau, tandis que les houilles n'en peuvent fournir plus de 3 p. 100.

Les parties minérales des lignites sont constituées par de l'argile, du carbonate et du sulfate de chaux et de la pyrite qui, quelquefois, y abonde et leur donne alors la propriété assez fâcheuse de s'oxyder spontanément à l'air au point de s'enflammer.

La quantité des matières minérales peut atteindre 20 p. 100.

Les lignites brûlent avec une flamme fuligineuse et donnent un coke peu solide qui conserve la forme du fragment. Ils s'enflamment au-dessus de 300°.

On trouve dans les livres différentes classifications des lignites. Nous les

diviserons seulement en trois catégories qui sont : les bois fossiles, les lignites communs et les lignites bitumineux.

Les bois fossiles sont remarquables par leur aspect rappelant le bois générateur, leur fragilité, leur pourcentage d'eau fort élevé (jusqu'à 50 p. 100) et leur faible pouvoir calorifique (3500 calories lorsqu'ils sont humides et 5 500 calories lorsqu'ils sont séchés).

Les lignites communs sont le plus souvent terreux et alors ils représentent une sorte de tourbe fossile remarquable par la grande quantité de pyrite qui s'y trouve mêlée. On les utilise comme matière colorante pour la peinture (*ombre de Cassel* ou *ombre de Cologne*). Ils servent, à cause de la pyrite qu'ils renferment, à la fabrication du sulfate de fer près de Soissons.

Lorsque les lignites communs sont friables, leur cassure est brillante et ils sont susceptibles d'être polis et employés sous le nom de *jais*. On les trouve en Angleterre dans le Cleveland et en France dans les départements de l'Aude et des Hautes-Alpes. Ils contiennent beaucoup d'eau (15 p. 100), beaucoup de cendres (30 p. 100) et quelquefois du soufre. Ce sont de médiocres combustibles dont le pouvoir calorifique varie de 5 500 à 8000 calories au plus selon qu'ils sont humides ou secs.

Il n'est pas possible de parler de la composition centésimale d'un lignite en général. On trouve 75 p. 100 de carbone dans un lignite de Bavière (à Balkenstein) et 30 p. 100 dans un autre provenant d'Uslar.

La proportion d'azote varie de 0,50 p. 100 (à Webau) à 2,40 p. 100 (à Antostolln, Bavière); les quantités d'oxygène et d'hydrogène varient du simple au double.

Les lignites bitumineux ou gras se rapprochent des roches à pétrole; ils donnent un coke spongieux et sont employés pour les produits de leur distillation dont on retire de la paraffine et des huiles d'éclairage.

On emploie surtout les lignites après les avoir séchés à chaud avec précaution pour éviter leur inflammation. Ils servent aussi à faire des briquettes.

On trouve des lignites en France, dans le Soissonnais et en Provence, en Irlande, en Suisse, dans l'Allemagne centrale dans toute sa largeur, dans l'empire d'Autriche depuis la Galicie jusqu'à la Croatie et aux États-Unis.

## La houille.

Sans entrer dans des considérations géologiques trop abstraites, je rappellerai cependant que deux hypothèses principales ont été émises sur le mode de formation des houilles et qu'une explication nouvelle de la diversité des houilles a été fournie par M. W. Spring, le savant professeur de Liége.

La première théorie suppose que des végétaux ont été entraînés par les cours d'eau dans des endroits marécageux où ils ont subi la fermentation tourbeuse. Des alluvions ont recouvert cette formation qui, disparaissant dans les parties plus profondes et plus chaudes du sol, y a subi des transformations provoquées par la chaleur et la pression. Ainsi la houille aurait une origine végétale que sa structure cellulaire bien observée par M. Fayol et par d'autres savants vient encore confirmer.

Dans la seconde hypothèse, celle de M. Rigaud, on suppose que les amas de

végétaux auraient été envahis par des bitumes venant des profondeurs du sol. L'ensemble, après des transformations diverses, aurait constitué la houille.

Ces théories expliqueraient assez bien les diverses espèces de houille rencontrées dans la nature, puisque la quantité des végétaux transformés et la durée des altérations depuis la formation tourbeuse (première théorie), ou depuis le cataclysme de la montée des matières bitumineuses (deuxième théorie) justifient la variété des produits observés. Cependant M. W. Spring pense que les houilles constituaient d'abord une même substance et que les différences observées maintenant tiennent seulement à la façon inégale avec laquelle elles ont subi l'action de l'oxygène de l'air. Des analyses de M. Arth tendent à confirmer cette intéressante opinion.

La houille est très inégalement répandue dans les divers pays. On peut dire que son abondance et la présence de ses gisements à proximité des moyens naturels de communication (ports de mer, grands fleuves, etc.) ont été les deux grands facteurs de la puissance industrielle des nations. L'Angleterre est à ce point de vue la nation la plus favorisée avec ses grands gisements dans le pays de Galles, le Northumberland, le Lancashire et le Cumberland. La France n'est pas mal partagée ; elle possède les bassins houillers de Valenciennes (Anzin, Aniche, etc.), du Pas-de-Calais, de la Loire (Saint-Étienne et Rive-de-Gier), de Blanzy et du Creusot (Saône-et-Loire), de Decazeville (Aveyron) et d'Alais (Gard). La situation de la France est moins bonne que celle de la Grande-Bretagne à ce point de vue ; elle reprendra l'avantage sur la *houille blanche* si la puissance des chutes d'eau des Alpes peut être utilisée comme source d'énergie de manière à remplacer en grande partie la houille dans les opérations métallurgiques.

La Belgique est un pays très riche en houille. Sur la ligne de Paris à Bruxelles, à peine a-t-on pénétré sur le sol de la Belgique que l'on trouve Mons. Sur la ligne de Paris à Liége, tout le long de la Meuse, à Charleroi et aux environs on traverse un pays dont le sous-sol est à peu près tout le temps carbonifère. A Liége même et à Namur, l'exploitation houillère est florissante.

Les centres métallurgiques de l'Allemagne sont facilement pourvus de houille venant du bassin de la Saar, d'Aix-la-Chapelle, d'Essen, de Mersebourg, de la Silésie, de la Saxe et de Stockheim en Bavière.

L'Autriche-Hongrie possède les mines de houille qui se trouvent plutôt dans les pays unis à l'Autriche que dans l'ancien Duché d'Autriche. Ainsi, ce sont les régions polonaises, hongroises, Steindorf et Fünfkirchen, et bohémiennes (Pilsen) qui sont les centres d'exploitation de la houille.

En dehors de l'Europe, on cite des charbonnages importants en Russie ; mais leur exploitation méthodique est un peu récente pour qu'on puisse les apprécier justement. Ceux de l'Amérique du Nord sont très étendus ; ce sont ceux de la Pensylvanie septentrionale et de l'Ouest, dans cette immense région qui traverse l'Iowa, le Nebraska et une partie de l'État du Texas.

L'emploi du charbon de terre a été pratiqué par les Chinois des temps anciens et par les Grecs (*Lithanthrax* de Théophraste dans son *Traité des Pierres*).

Les Romains de l'antiquité et les Européens du moyen âge méprisaient la houille, et les maréchaux-ferrants du temps de Henri II payaient une amende

s'ils en faisaient usage à Paris. Les Anglais se refusaient avec énergie à se servir de ce combustible qui ne prit sa valeur que depuis l'invention de la machine à vapeur.

La production de la houille pendant l'année 1895 a été de 28000000 de tonnes pour la France, de 192000000 de tonnes pour la Grande-Bretagne, de 80000000 de tonnes pour l'Allemagne, de 19000000 de tonnes pour la Belgique et de 172000000 de tonnes pour les États-Unis de l'Amérique du Nord. On présume que les gisements les moins épuisés pourront encore fournir de la houille pendant huit cents à neuf cents ans.

L'analyse immédiate de la houille serait fort intéressante à faire si les moyens dont nous disposons étaient suffisants. Les réactifs neutres n'ont pas donné de résultats appréciables. L'attaque aux acides n'a pas permis de conclure à l'existence des produits dont les dérivés substitués (nitrés) ont été obtenus. On ne sait même pas d'une manière absolue si le carbone s'y trouve pour une part à l'état de liberté ou de produit très condensé.

Les classifications des houilles sont nombreuses. La plus simple est celle que nous avons donnée en parlant des lignites et qui partageait les houilles en sèches, grasses, maigres et anthraciteuses.

Les *houilles sèches*, qu'il ne faut pas confondre avec les houilles maigres, donnent en brûlant beaucoup de flamme et de fumée. Le coke a la forme de la houille, mais les morceaux ne s'agglomèrent pas. Elles donnent une grande quantité de gaz lorsqu'on les distille, mais le pouvoir éclairant de ce gaz est faible. Elles sont bonnes pour le chauffage des fours à gaz.

Les *houilles grasses* sont celles qui ont le plus de valeur industrielle. Elles sont caractérisées par leur gonflement et leur fusion au feu qui laisse un coke aggloméré. Les produits de leur distillation sont des gaz bons pour l'éclairage, des produits ammoniacaux et des goudrons, tous utilisables pour l'industrie. Leur pouvoir calorifique est élevé et les rend propres au chauffage.

D'après Dulong, si on appelle $c$, $h$, $o$, les teneurs respectives en carbone, hydrogène et oxygène, le pouvoir calorifique des houilles est donné par la formule :

$$8\,080 \times c + 34\,462 \times \left(h - \frac{o}{8}\right)$$

Les nombres ainsi calculés sont toujours trop faibles pour les anthracites, assez exacts pour les houilles. Si on applique la formule aux lignites, les nombres sont trop forts. En somme, on doit toujours mesurer le pouvoir calorifique directement, à l'aide de la bombe Malher par exemple.

La température de combustion est également la plus grande pour les houilles grasses. Elle varie d'ailleurs avec la proportion des cendres et de l'eau contenue dans l'échantillon employé.

Les houilles grasses peuvent aussi être partagées en trois catégories. La première est formée par la houille à gaz riche en produits volatils et donnant un coke léger et poreux qui n'est pas le coke métallurgique, mais qui convient aux habitations. Elles sont bonnes au chauffage des fours et des gazogènes.

La seconde catégorie, ou houilles demi-grasses, sont les vraies houilles à coke résistant métallurgique. Leur flamme est courte, leur pouvoir calorifique est

le plus élevé de la série. Une catégorie intermédiaire est désignée par *houilles maréchales*; elles servent pour les petites forges.

Les *houilles maigres* sont noires, ternes, assez dures, ont une flamme, courte et donnent un coke peu abondant et pulvérulent. Le menu est si pulvérulent qu'on ne peut guère l'employer. On les mêle avec des houilles grasses. Elles constituent un bon combustible et ne donnent pas de fumée.

Les *houilles anthraciteuses* ou *anthracites* brûlent sans flamme et sans fumée. Leur température d'inflammabilité est très élevée dans l'air (800°).

Elle sont noires, possèdent l'éclat métallique et ont une cassure conchoïdale.

Cette classification est à peu près celle de M. Grüner (1873). Elle a l'avantage de classer les houilles par la proportion croissante de leur carbone et leur âge géologique.

Les houilles sèches contiennent 75-80 p. 100 de carbone; les houilles grasses de 80 à 91; les houilles maigres de 90 à 93 et les anthracites de 93 à 95.

La classification de Fleck est basée sur la quantité d'*hydrogène disponible*, c'est-à-dire sur l'excès de l'hydrogène total sur celui qui serait nécessaire à la formation de l'eau si tout l'oxygène contenu dans la houille était destiné à former de l'eau.

L'*hydrogène dit combiné* est mesuré par la huitième partie du poids de l'oxygène.

En appelant $H_D$, $H_T$ et $H_C$ les quantités ainsi définies de l'hydrogène disponible, de l'hydrogène total et de l'hydrogène combiné, on a :

$$H_D = H_T - H_C, \text{ avec } H_C = \frac{1}{8} O.$$

La Compagnie parisienne du gaz, après ses laborieuses expériences sur les propriétés des houilles, les a divisées (1887) en cinq catégories dont les pourcentages en oxygène étaient 5-6,5, 6,5-7,5, 7,5-9, 9-11 et 11-13 p. 100: les deux premières étaient les espèces propres à la production du coke; les trois dernières étaient les houilles à gaz.

Hilt (1873) a rangé les houilles par leur rendement en coke en six classes. Les rendements étaient, de la première classe à la dernière, respectivement de 52,6-55,5, de 55,5-60,0, de 60,0-66,6, de 66,6-84,6, de 84,6-90,0 et de plus de 90 p. 100.

Le principe est à peu près le même dans toutes ces classifications et aucune n'est pleinement satisfaisante.

La composition des houilles est très variable. Le tableau suivant, emprunté à l'ouvrage de Wagner, Fischer et Gautier (t. I, p. 30), donne une idée précise à ce sujet.

Dans les morceaux de houille se trouvent emprisonnés des gaz qui peuvent y être contenus en grande quantité et sous des pressions variables. Ils sont formés en centièmes de gaz carbonique de 0 à 3,3, d'oxygène de 0,1 à 0,8, d'azote de 2 à 20, d'hydrocarbures de 78 à 97.

Les hydrocarbures sont formés de méthane et de ses homologues supérieurs dont nous parlerons plus loin à propos des gaz combustibles naturels.

| | ORIGINE DES HOUILLES. | CARBONE. | HYDROGÈNE. | AZOTE. | OXYGÈNE. | SOUFRE. | CENDRE. | EAU. | OBSERVATEURS. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Charbons de la Ruhr. | Sälzer et Neuack I | 79,63 | 4,08 | 1,22 | 4,43 | 0,88 | 6,76 | 3,00 | F. Fischer. |
| | Hansa | 80,18 | 5,29 | 0,61 | 8,10 | 0,52 | 4,22 | 1,08 | |
| | Germania | 80,91 | 3,11 | 0,91 | 7,14 | 0,51 | 7,42 | » | |
| | Unser Fritz I | 76,36 | 4,39 | 1,69 | 8,15 | 1,42 | 8,05 | » | |
| | — II | 83,15 | 4,84 | 1,32 | 8,74 | 0,42 | 1,53 | » | |
| Charbon de la Saar, Duttweiler. | | 83,63 | 5,19 | 0,60 | 9,06 | » | 1,52 | » | |
| Deister | | 67,41 | 4,37 | 1,36 | 8,28 | 2,34 | 16,24 | » | |
| Silésie. | Königshütte, tout-venant | 60,27 | 3.27 | 0,68 | 10,72 | 1,22 | 20,83 | 4,23 | Schwackœfer. |
| | — gaillette | 73,36 | 4,32 | 0,10 | 10,22 | 0,41 | 5,44 | 5,56 | |
| | Paulus-grube | 75,39 | 4,27 | 0,97 | 11,77 | 0,52 | 3,12 | 4,48 | |
| | Morgenroth | 69,28 | 3,83 | 1,05 | 13,18 | 0,60 | 3,93 | 8,73 | |
| | Waldenburg | 75,28 | 4,27 | 0,93 | 8,98 | 0,90 | 8,39 | 2,15 | |
| Bavière. | Eschelbach | 82,04 | 4,34 | 2,32 | 11,30 | 1,60 | 8,32 | » | Schafhentel. |
| | Miesbach | 73,06 | 4,90 | 1,76 | 20,32 | 5,36 | 1,08 | » | |
| | — | 72,77 | 6,38 | 1,41 | 20,92 | 4,44 | 1,12 | » | |
| Ronchamp | | 73,10 | 3,75 | 1,00 | 4,87 | » | 16,19 | 1,09 | Scheurer-Kestner. |
| — | | 89,09 | 5,09 | 1,30 | 3,49 | 1,03 | » | » | |
| Blanzy, Montceau | | 66,60 | 4,43 | 13,72 | | » | 10,28 | 4,97 | |
| Blanzy, anthracitique | | 67,04 | 3,01 | 6,39 | | » | 20,91 | 2,01 | |
| Creusot | | 89,38 | 3,46 | 3,74 | | » | 3,63 | 1,79 | |

L'azote est de l'azote atmosphérique qui a été conservé dans la houille depuis le moment de sa formation; c'est de l'air fossile, ainsi que le prouve la belle étude de M. Th. Schlœssing qui a montré que cet azote contenait la même proportion d'argon que l'azote de l'air (1,1 p. 100).

L'ensemble des gaz qui s'échappent de la houille constitue le *grisou* qui a causé tant d'accidents dans les mines.

Certains géologues pensent que ces gaz ont pris naissance en même temps que la houille et sont des gaz de la putréfaction des matières génératrices de la houille; d'autres, que ce sont des vapeurs issues des profondeurs de l'écorce terrestre (Rigaud).

On a imaginé un procédé simple (Le Châtelier) pour doser le méthane contenu dans un air grisouteux, en se fondant sur le fait qu'un mélange d'air et de méthane ne prend feu au contact d'une flamme que lorsque le mélange contient 6 p. 100 de méthane. On voit qu'avec des éprouvettes graduées dans lesquelles on introduit des volumes respectivement variables d'air suspect et de méthane pur, on peut arriver à savoir quand on a 6 p. 100 de méthane dans le mélange et par suite quelle est la quantité de méthane dans l'air grisouteux. Si cet air renferme plus de 6 p. 100 de méthane, on le mélange avec des volumes connus d'air pur au lieu de le mêler à du méthane.

Il y a lieu de s'occuper de la nature des cendres de houille. Elles sont surtout argileuses, très peu phosphoreuses, la plupart du temps ferrugineuses. Le fer provient ici de la pyrite qui est incorporée à la houille. Il présente l'inconvénient de donner des cendres fusibles qui empâtent les barreaux des grilles et tombent ensuite en gouttes dans le cendrier. Le soufre des pyrites n'étant pas complètement brûlé est contenu en partie dans ces oxydes impurs qui attaquent les barreaux qu'ils détruisent. Les cendres sont d'autant plus colorées qu'elles sont plus ferrugineuses et plus fusibles. Leur couleur

blanche, rougeâtre ou brune permet donc de prévoir leurs inconvénients.

On peut séparer les pierrailles mêlées au charbon par des triages par densité dans des bassins contenant de l'eau.

On a remarqué depuis longtemps que les stocks de houille conservés à l'air même sous des hangars s'altéraient avec le temps dans des proportions considérables et fort irrégulières. On notait quelquefois des pertes de poids, quelquefois des augmentations de poids et aussi des changements importants dans la qualité du combustible ainsi abandonné à lui-même et aux agents atmosphériques.

C'est surtout M. Fayol qui a étudié cette question si intéressante pour les industriels (Voy. Le Verrier, *loc. cit.*, p. 38).

Les conclusions générales sont que les houilles riches en matières volatiles hydrocarbonées susceptibles de s'oxyder lentement à l'air sont celles qui diminuent de poids le plus souvent. Ces oxydations peuvent provoquer la combustion vive du stock.

Les houilles pyriteuses s'échauffent et prennent feu à l'air spontanément, mais on est revenu sur l'opinion qui tendait à considérer cette cause d'inflammabilité comme particulièrement efficace.

Si les morceaux de charbon sont petits, leur combustion par le contact de l'air est plus facile, à moins que l'air soit assez rapidement renouvelé pour refroidir la masse que la combustion tend à échauffer. On a remarqué, en effet, que lorsque la température du stock ne s'élève pas à plus de 170° environ, il n'y a presque pas de perte de poids.

Pour éviter l'altération des stocks de houille on réduit la dimension des tas afin que le centre ne soit pas éloigné de plus de deux mètres environ de la surface et refroidi par l'air ambiant. On peut aussi jeter le charbon sur la voûte d'une galerie voûtée ouverte aux deux bouts afin que l'air y circule. La houille est ainsi refroidie par le contact avec la voûte sans que le courant d'air traverse la masse du combustible. On peut imaginer d'autres systèmes fondés sur le même principe.

On étudie quelquefois à côté de la houille des combustibles qui s'en rapprochent plus ou moins et qui sont les suivants :

L'*anthracite* qui n'est qu'une houille tout fait transformée en charbon minéral. Elle est noire, très riche en carbone (jusqu'à 94 p. 100), pauvre en hydrogène (1,5 à 3,4 p. 100), infusible et donnant une flamme peu éclairante. On la trouve en France centrale, dans les terrains dont le dépôt a précédé la période houillère et dans certains terrains métamorphiques (Anjou, Maine, région des Alpes);

L'*asphalte* est un mélange d'hydrocarbures fusible vers 100°, dont les produits de distillation sont formés de matières liquides et gazeuses (bitumes, huiles minérales et gaz éclairant). Le résidu de la distillation est un mauvais combustible;

Le *Boghead* d'Écosse est un schiste noir utilisé de même pour ses produits de distillation riches en hydrocarbures que nous retrouverons en parlant des gaz d'éclairage. Le coke obtenu renferme 50 p. 100 de cendres ;

Le *Cannel-Coal* des Anglais est une houille imprégnée de substances bitumineuses, s'allumant et brûlant très facilement et pouvant fournir près de la moitié de son poids de substances volatiles à la distillation;

L'*ozocérite* est un mélange d'hydrocarbures de consistance cireuse, fondant vers 60° et soluble dans l'éther. On la trouve à Stanik, en Moldavie, à Vienne, à Boryslaw (Galicie) dans la houillère d'Urpeth, près de Newcastle, et en France à Autun ;

Le *graphite* est une variété assez pure de carbone qui n'est pas employée comme combustible, mais surtout pour faire certaines pâtes destinées à la confection des crayons, des creusets et des revêtements des moules que l'on veut rendre conducteurs de l'électricité, etc.

**Produit solide de la carbonisation de la houille : le coke.** — Lorsque l'on calcine une houille trop maigre à l'abri de l'air on obtient un résidu pulvérulent, qui n'est pas utilisable. La même opération faite sur une houille grasse donne un résidu en morceaux assez résistants qu'on appelle le coke.

Le coke représente de la houille privée de ses hydrocarbures volatils et ayant conservé toutes ses matières minérales moins une certaine quantité de son soufre parti pendant la distillation ou au moment de l'extinction.

Le coke brûle sans se boursoufler.

A cause de ses propriétés, le coke joue le rôle d'un combustible possédant un pouvoir calorifique inférieur à celui de la houille, mais ne se collant pas aux parois des fours, changeant moins brusquement de volume pendant sa cuisson et introduisant moins de soufre dans les opérations métallurgiques.

Il sera donc préféré à la houille dans les opérations faites dans les fours à cuve. Pour lui retirer le peu de soufre qu'il renferme, à cause de la présence du sulfate de chaux et de la pyrite dans la houille, on a cru avantageux d'ajouter de la chaux vive ou du chlorure de sodium à cette houille.

Dans le premier cas le soufre était fixé par la chaux, dans le second on voulait produire du chlorure de soufre volatil.

Les résultats ne furent pas bons. On a dû se contenter de ne pas employer les houilles pyriteuses et de séparer par lavages les matières minérales mêlées aux charbons de terre.

Le coke fournit une utilisation très avantageuse des menus de houille, fragments d'un emploi toujours difficile autrement et particulièrement propres au contraire à la carbonisation.

La carbonisation peut être faite en tas, en stalles, ou dans des fours. En tas, elle n'est guère praticable que pour les gros morceaux. En stalles, elle coûte 1 fr. 50 à 2 francs par tonne de coke produit, mais il y a une perte énorme de charbon brûlé.

Il y a toujours avantage à faire l'opération dans des fours.

Quels fours doit-on choisir ?

Le premier employé était le four à boulanger qui présente l'avantage de donner un coke léger, brillant, très recherché des fondeurs au creuset et convenable pour les cubilots ; mais le rendement est de 13 p. 100 inférieur à celui obtenu dans une expérience de laboratoire.

Les fours les plus employés sont les fours belges. Enfin, certains modèles de Appolt, de Otto, de Knab, de Carvès, etc., doivent au moins être mentionnés pour les qualités qu'ils présentent dans des cas particuliers.

Le four à boulanger consiste, comme on sait, en une aire ovale surmontée

d'un dôme portant une ouverture de chargement à son sommet. Une porte latérale permet de retirer le contenu de la sole après chaque opération (fig. 231, 232).

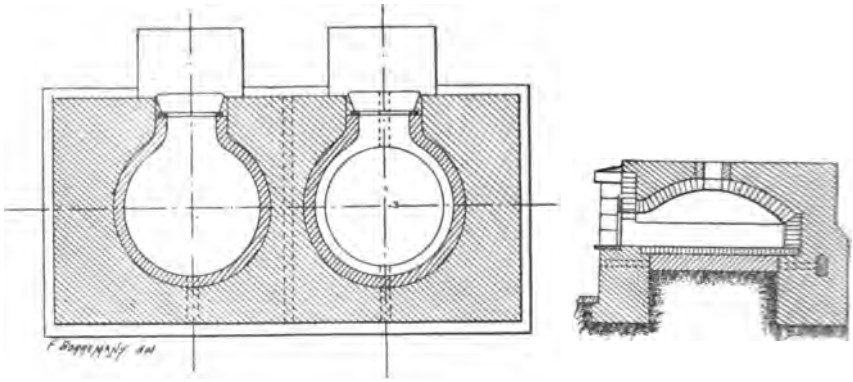


Fig. 231 et 232. — Four à boulanger (d'après Le Verrier). — Le diamètre de la sole est 2 mètres; la hauteur du dôme au-dessus de la sole est 0m,80.

Le tableau suivant emprunté à l'ouvrage déjà cité de U. Le Verrier résume les renseignements numériques utiles à connaître.

| HAUTEUR DE LA HOUILLE. | DURÉE D'UNE OPÉRATION. | CHARGE DE HOUILLE PAR OPÉRATION. | PRODUCTION EN COKE PAR JOUR. |
|---|---|---|---|
| 35 centimètres. | 24 heures. | 1000 kilogr. | 600 kilogr. |
| 60 — | 48 — | 1700 — | 500 — |
| 80 — | 72 — | 2200 — | 450 — |

On doit faire une première fois un feu dans le four avant d'y introduire la houille à carboniser.

Ensuite, les hydrocarbures brûlent avec l'air qui pénètre par les fissures des portes et apportent la chaleur suffisante à l'opération.

On introduit une nouvelle charge de houille dans le four encore chaud dès que l'on a retiré le coke obtenu dans l'opération précédente. Les frais sont de 2 fr. 50 environ par tonne de coke.

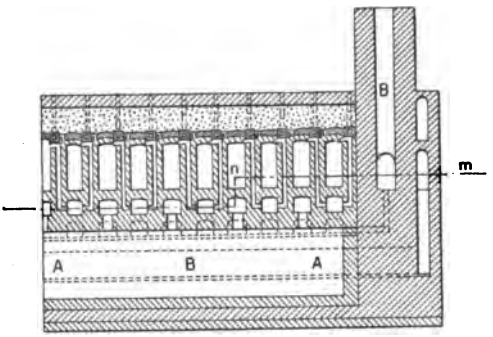



Fig. 233. — Four Coppée, coupe transversale (d'après Le Verrier). — AA, galeries de retour des flammes; BB, galeries et cheminées pour la circulation de l'air de refroidissement.

Parmi les fours belges, le four Coppée est le plus connu. C'est de lui seul que je parlerai. Il est composé d'un couloir en maçonnerie recouvert d'une voûte à la partie supérieure de laquelle se trouve l'ouverture de chargement. Aux deux extrémités du couloir sont deux portes. Par l'une pénètre un bouclier de tôle poussé par une tige de fer vers l'autre extrémité (fig. 233, 234, 235).

Ainsi le défournement est facile et rapide. Il est facilité par une légère inclinaison de la sole vers la porte de sortie et par une largeur un peu plus grande de cette porte par rapport à celle de l'entrée du bouclier.

Les gaz sortent par des ouvertures pratiquées dans la voûte et circulent autour de la voûte (dans les espaces qui séparent les fours les uns des autres) et sous la sole. Ils entourent donc bien la masse à chauffer.

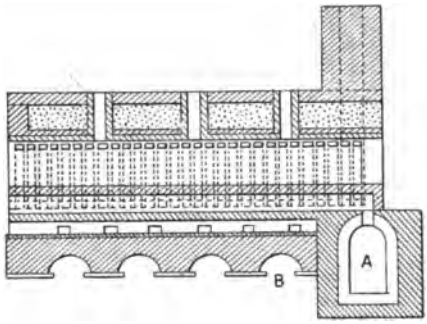


Fig. 234. — Four Coppée, coupe longitudinale (d'après Le Verrier).

Le rendement de ce four est très supérieur à celui du four à boulanger. Ainsi, si l'on doit avoir 78ᵏ de coke p. 100 de houille, par exemple, dans une expérience de laboratoire, le four Coppée donnera 75, tandis que le four à boulanger donnerait 65.

Les dimensions, d'ailleurs variables, peuvent être pour le couloir de carbonisation de $1^{m},10$ à 2 mètres pour la hauteur, 6 à 9 mètres pour la longueur. La largeur sera calculée d'après le temps que l'on voudra consacrer à la carbonisation d'un chargement, en sachant qu'il faut vingt-quatre heures pour carboniser une masse mesurant 40 centimètres de largeur et autant de fois vingt-quatre heures que la masse possède de fois 40 centimètres dans sa largeur.

La houille versée sur la sole ne doit pas s'approcher de plus de $0^{m},50$ du sommet de la voûte.

Plus la hauteur du four est grande, plus le coke est dur, ce qui a de l'importance pour les opérations métallurgiques.

Le modèle le plus récent a 9 mètres de long sur $0^{m},40$ de large et $1^{m},45$ de haut.

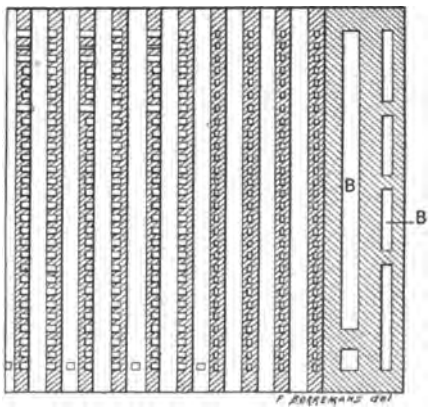


Fig. 235. — Four Coppée, coupe horizontale (d'après Le Verrier).

Les houilles les meilleures pour le coke sont les houilles demi-grasses, car plus la houille est maigre, plus le coke qu'elle donne est dur et abondant, mais il ne faut pas employer des houilles anthraciteuses seules. On les mélange avec du brai ou du goudron parce qu'elles seraient difficiles à carboniser. On fait quelquefois des mélanges de houilles; ces mélanges doivent être très homogènes.

Avant de faire la carbonisation, on fait le lavage de la houille si elle contient plus de 10 p. 100 de cendres et on la pulvérise quelquefois avec le broyeur Carr. Ces opérations préparatoires reviennent à 0 fr. 30 à 2 francs par tonne selon la qualité du produit traité.

Pour éteindre le coke sorti du four, on l'arrose avec des lances en évitant un

excès d'eau, ou bien on plonge un panier en tôle contenant le coke chaud dans un réservoir d'eau pendant quelques minutes.

Le coke ne doit pas retenir plus de 5 p. 100 d'eau.

On le charge ensuite dans les wagons avec des pelles formées d'un treillage dont la maille mesure 3 à 4 centimètres afin d'éliminer le petit coke qui se vend moins cher.

Le coke a l'aspect du graphite et il ne doit pas tacher les doigts. Son pouvoir calorifique est de 800 calories et il ne s'enflamme qu'au rouge blanc.

Les cendres ne doivent pas dépasser 12 p. 100 pour le coke métallurgique et 6 p. 100 pour le coke destiné aux machines à vapeurs.

Le prix du coke est très variable. On peut calculer approximativement le prix de la tonne de coke en ajoutant 3 francs au prix du poids de houille nécessaire pour faire une tonne de coke. Le prix du coke varie de 18 à 25 et même à 30 francs la tonne. Le coke métallurgique vaut un peu plus de 20 francs en moyenne.

On peut encore préparer le coke dans des cornues disposées de manière que les produits volatils de la distillation de la houille ne soient pas brûlés mais recueillis. Les cornues sont alors chauffées par un foyer extérieur. C'est le procédé des usines à gaz ; nous en reparlerons en traitant du gaz d'éclairage. On a aussi fabriqué du coke au moyen de houilles comprimées.

**Fabrication du coke au moyen de houilles comprimées** (1). — C'est dans la haute Silésie que ce procédé a été appliqué tout d'abord : dans cette région en effet, et surtout dans la partie polonaise, on n'exploitait qu'une houille maigre absolument impropre à la fabrication du coke. Même en avançant vers l'Ouest, où le charbon devient plus gras, on n'arrivait qu'à obtenir un coke friable et de mauvaise qualité. On a essayé de mouiller la houille avant la calcination. Mais avec ce procédé la durée des fours est notablement diminuée ; de plus, l'évaporation de l'eau entraîne la consommation d'une quantité supplémentaire de chaleur. On a donc imaginé de comprimer, ou plutôt de pilonner le charbon même dans des caisses en tôle, de manière à former un gâteau compact qui est enfourné rapidement. Le travail, d'abord effectué à la main, a été remplacé bien vite par un pilonnage électrique. Deux types de machines (voir Stahl und Eisen, 1903, n° 21) sont employées pour cet usage : la machine de Kuhn à Bruch (Westphalie) et celles de Brinck et Hubner à Mannheim.

Le pilon est fixé à une tige en bois soulevée alternativement au moyen de deux galets de friction. Le mouvement est commandé par un moteur électrique. Le pilon donne environ 70 coups à la minute, et consomme deux chevaux ; son poids habituel est de 60 kilogrammes, sa hauteur de chute de 30 centimètres.

Ce que ce procédé a d'intéressant c'est que, créé pour les houilles maigres, il a été appliqué avec succès aux houilles grasses, contenant jusqu'à 15 p. 100 de matières volatiles. Ce système a été essayé dans une usine du sud-ouest de la France (A. Pourcel, *Revue de métallurgie*, mai 1904). La houille grasse et calcinée dans un four Otto, à récupération de sous-produits, donne

(1) Voy. C. Chabrié, *La Science au XX^e siècle*, 1904.

à l'emploi du haut fourneau une économie considérable : il fallait par tonne de fonte 1 250 kilogrammes de coke fabriqué aux fours Coppée; avec le coke fabriqué aux fours Otto et au moyen de houille comprimée, 1 050 kilogrammes suffisent, soit une économie de près de 20 p. 100. On a beaucoup discuté la raison de cette économie. On a cru la trouver dans l'augmentation de densité du coke : le poids spécifique effectif du coke de houille comprimée est en effet de 0,91 au lieu de 0,72 qui est celui de l'ancien coke. La charge de minerai séjourne donc plus longtemps dans le fourneau. Mais ce qui montre que cette interprétation n'est pas la bonne, c'est qu'avec le charbon de bois, dont la densité n'est pas la moitié de celle du coke, on obtient un meilleur rendement; il en est de même avec le coke de meule, de faible densité. Thörner a essayé d'expliquer le pouvoir réducteur plus ou moins grand des cokes par la plus ou moins grande quantité de produits volatils qu'ils contiennent. Mais c'est encore une hypothèse erronée : le coke fabriqué dans les fours à récupération de ses produits est celui qui renferme le moins de matières volatiles.

D'après M. Pourcel, ce qui explique l'économie réalisée par le coke de houille comprimée, c'est sa faculté de résister à haute température à l'action de l'acide carbonique. Cette propriété ne semble pas en rapport avec la densité du produit mais plutôt avec la température à laquelle il a été calciné. Quoi qu'il en soit, l'expérience montre que, tandis que les cokes ordinaires perdent de 4 à 5 p. 100 de leur poids dans l'acide carbonique à 950°, les cokes fabriqués aux fours Otto après compression ne perdent à la même température que 1,35 p. 100. On comprend ainsi que la charge de charbon arrive sans perte sensible au niveau des tuyères, et soit employée intégralement à la réduction du minerai, sous forme d'oxyde de carbone.

**Charbon de cornue.** — C'est le charbon qui incruste les parois intérieures des cornues à gaz. Il est très dur, très bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. On l'emploie dans les piles de Bunsen, comme électrodes, comme matière première pour la construction d'objets réfractaires, comme combustible capable de donner beaucoup de chaleur sans laisser de quantités appréciables de cendres.

## Fabrication des agglomérés.

On a pensé à utiliser les menus des houilles maigres ou anthraciteuses en les agglomérant au moyen d'un liant. Ces menus sont doués d'un très fort pouvoir calorifique, mais ne se prêtent pas à la transformation en coke.

L'agglomération consiste en deux séries d'opérations qui sont la préparation de la pâte et le moulage.

Pour préparer la pâte on mêle avec beaucoup de soin les menus de houille avec du *brai* dans la proportion de 5 à 10, quelquefois 12 et exceptionnellement de 20 p. 100.

Le brai est le résidu de la distillation du goudron faite en ne dépassant pas 200° ou au plus 280°. Dans le premier cas le goudron a perdu 25 p. 100 de son poids et laisse un résidu fusible à 100°; dans le second, il perd 40 p. 100 et son résidu n'est que ramolli à 100°. On fait plus souvent usage du *brai gras*

résultant de la première de ces deux opérations ; le produit de la seconde s'appelle le *brai sec*.

On mêle avec un distributeur automatique quelconque le menu de houille et le brai qui sont mélangés intimement par une vis d'Archimède qui les

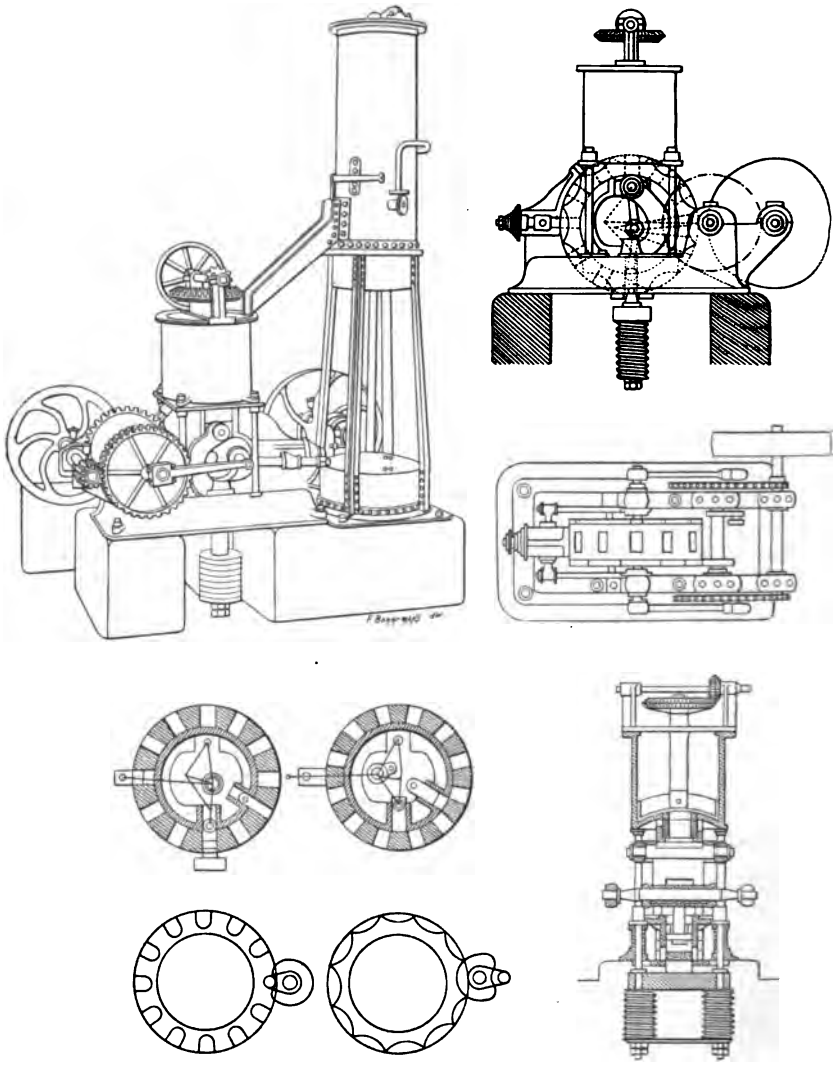


Fig. 236 à 241. — Machine Couffinhal, à triple compression (d'après Le Verrier).

entraîne dans un couloir où ils sont portés à une température d'environ 100° puis séchés par un courant d'air chaud.

L'appareil de chauffage est un four cylindrique renfermant un agitateur en fer. On se sert aussi de fours tournants, à Blanzy par exemple.

De là, la masse passe dans les appareils de moulage où elle subit une pression de 100 à 130 atmosphères.

Il n'est pas mauvais pour le moulage que la pâte renferme 2 p. 100 d'eau, mais il ne faut pas que la proportion de l'eau atteigne 5 p. 100.

Les machines à mouler qui tendent à remplacer les autres sont la machine Couffinhal (fig. 236, 237, 238, 239, 240 et 241) et la machine Bouriez.

La première appartient à la classe des machines à moules fermés et à pression produite par la vapeur, elle ne convient qu'aux pâtes peu riches en eau ; la seconde appartient à la classe des machines à moules ouverts. On y peut traiter des pâtes renfermant jusqu'à 10 p. 100 d'eau.

La première qualité d'une machine à mouler est la solidité ; la seconde est d'être établie de manière que le remplacement des parties les plus sujettes à s'user soit facile.

La machine Couffinhal a été perfectionnée par son auteur, qui a réalisé en 1900 d'importants avantages dans son modèle dit à triple compression dont on

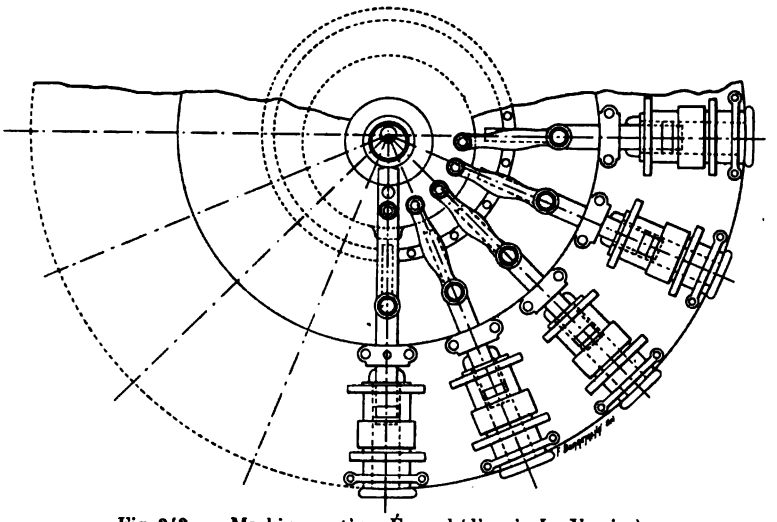


Fig. 242. — Machine système Évrard (d'après Le Verrier).

trouvera une description complète au Bulletin technologique de décembre 1900 de la Société des anciens élèves des Écoles nationales d'arts et métiers, et un résumé très clair dans l'ouvrage de U. Le Verrier (*Procédés de chauffage*, p. 104), à qui j'emprunte le meilleur de cette description des combustibles solides.

Les machines Bouriez sont construites d'après le principe du système Évrard. Dans le système Évrard (fig. 242), la masse à mouler est introduite dans un cylindre par une trémie, puis un piston vient fermer la trémie et presser la pâte. Le cylindre a $0^m,35$ de longueur et $0^m,13$ de diamètre. La course du piston à chaque coup est de $0^m,03$, de sorte que la compression est graduelle à l'extrémité opposée à celle d'entrée ; le cylindre porte deux parties demi-cylindriques ; la partie supérieure est maintenue par un ressort ou par un contrepoids qui règle la résistance à la sortie.

Seize pistons sont réunis sur un plateau circulaire ; ils battent 30 coups à la minute et donnent 12-15 tonnes à l'heure.

Dix hommes sont nécessaires à la manœuvre ; il faut dépenser 7 chevaux par tonne et par heure.

La machine Couffinhal donnait 6 tonnes à l'heure ; elle demande plus de personnel, moins de force et une proportion de brai un peu inférieure.

La machine Bouriez a l'avantage sur la machine Evrard de donner des comprimés à section carrée au lieu d'une section circulaire ; il y a économie de place dans les magasins.

Pour installer un atelier destiné à faire les agglomérés, il faut compter dépenser 100 000 à 150 000 francs pour fabriquer 100 tonnes par jour (1).

Le prix du brai venant d'Angleterre ou d'Allemagne est de 60 à 80 francs la tonne rendue en France.

Le prix de fabrication d'une tonne de briquettes varie de 7 à 12 francs, sans compter le prix du lavage d'une tonne de houille.

Le *charbon de Paris* est formé d'un aggloméré de tan épuisé, de poussière de charbon, de résidus d'usines à gaz malaxés avec du goudron, avec cette particularité que l'aggloméré subit ensuite la carbonisation dans des fours à moufle.

Il continue à brûler à l'air, après avoir été allumé, ce que ne fait pas le coke.

Le *charbon de bois comprimé* est un aggloméré de poussier de charbon de bois, de salpêtre et de dextrine.

L'idée première de la fabrication des briquettes est due à Marsais et Ferrand (1833). Les résultats obtenus par Marsais ne furent heureux que vers 1842.

On peut faire des briquettes avec des lignites et des tourbes.

Pour les lignites, on fait un mélange de lignites, de houille et de brai. Les lignites bitumineux peuvent être chauffés jusqu'au ramollissement sans aucune addition puis comprimés jusqu'à 1200 atmosphères.

L'agglomération de la tourbe est nécessaire si l'on veut s'en servir sur les grilles de nos foyers. Le brai n'est pas nécessaire. La pression à exercer au moulage n'a pas besoin d'être considérable. On peut, à la rigueur, faire le moulage à main d'homme.

L'usage tend de plus en plus à se généraliser en Amérique de comprimer en briquettes les minerais ou les combustibles destinés aux opérations métallurgiques. Ce procédé permet d'utiliser des minerais très menus, d'un emploi très dangereux avec les méthodes ordinaires. Parmi les machines construites dans ce but, celle qui est la plus employée est l' « Improved Mineral » de la société Ghisholm, Boyd et White de Chicago. La description que nous en donnons est empruntée à la *Revue de Chimie industrielle* (mai 1904).

L'installation nécessaire pour la fabrication des briquettes comprend :

1° Un réservoir à chaux éteinte, avec agitateur mécanique ;

2° Un deuxième réservoir avec agitateur, où se mélange la chaux et le minerai, en proportions automatiquement dosées ;

3° La machine à briquettes proprement dite : elle se compose d'une cuvette cylindrique de $2^m,30$ de base et de 1 mètre de hauteur ; au centre, un axe vertical supporte deux palettes horizontales (ramassoirs) et deux axes portant deux meules de 2800 kilogrammes chacune. Le mélange, distribué latéralement par une trémie, est envoyé par les ramassoirs sous les meules. Au fond du cylindre se trouve un disque horizontal tournant autour d'un axe vertical situé sur le bord extérieur de la cuvette. Ce disque est percé de 72 trous régulièrement

(1) La grosse presse à briquettes de la compagnie parisienne du gaz vient des usines de M. Hanrez, à Monceau-sur-Sambre (Belgique).

disposés, qui forment les matrices où sera comprimé le mélange. Celui-ci, envoyé par les ramassoirs sur le disque, est écrasé par les meules. Puis, après son passage, un piston plongeur le comprime dans les matrices. Le disque avance de 1/24 de tour à chaque tour de meule : chaque matrice reçoit donc six fois le passage de la meule et la pression consécutive du piston plongeur. Après quoi la briquette est entraînée par le disque hors du cylindre, jusqu'au moment où un autre piston la fait tomber sur une toile sans fin qui la transporte aux wagonnets. On obtient ainsi des agglomérés en forme de galettes cylindriques (1).

## COMBUSTIBLES LIQUIDES

### Les huiles de pétrole.

On trouve dans les textes des auteurs anciens des récits relatifs à des nappes d'huile qui auraient été exploitées dans la partie méridionale et orientale de l'Europe.

Il convient de rappeler qu'avant 1859, qui est la date fameuse du début de l'exploitation des pétroles d'Amérique, Selligues avait, en 1832, proposé de remplacer l'huile végétale par l'huile minérale provenant des schistes d'Autun et qu'il avait imaginé, à cette époque, une lampe destinée à brûler le pétrole. C'était la première lampe de ce genre.

C'est en 1859 que Drake fit construire le premier puits à Titusville (Pensylvanie) où l'on découvrit une nappe de pétrole qui attira tout de suite l'attention des spéculateurs. Ce filon donnait 1500 litres en vingt-quatre heures et se trouvait à 23 mètres de profondeur. A 200 mètres au-dessous du sol, de véritables lacs du précieux liquide furent exploités, et plus de 300 compagnies industrielles se fondèrent à New-York seulement, pour la mise en valeur des gisements pétrolifères de la vallée de l'Alleghany.

**Production comparée de divers États de l'Amérique du Nord.**
(Extrait du livre de P. Miron, *Les huiles minérales.*)

| ANNÉES. | PENSYLVANIE et NEW-YORK. | WEST VIRGINIA. | OHIO. | KENTUCKI, TENNESSEE et autres États. | CALIFORNIE. | TOTAL pour les ÉTATS-UNIS. | CANADA. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | barils. | barils. | barils. | barils. | barils. | barils. | barils. |
| 1875 | 8 787 514 | 3 000 000 | 200 000 | » | 175 000 | 12 162 514 | 220 000 |
| 1876 | 8 968 906 | 120 000 | 31 736 | » | 12 000 | 9 132 669 | 312 000 |
| 1877 | 13 135 475 | 172 000 | 29 888 | » | 13 000 | 13 350 363 | 312 000 |
| 1878 | 15 163 462 | 180 000 | 38 179 | » | 15 227 | 15 396 868 | 312 000 |
| 1879 | 19 685 176 | 180 000 | 29 112 | » | 19 858 | 19 914 146 | 575 000 |
| 1880 | 26 027 631 | 179 000 | 38 940 | » | 40 552 | 26 286 123 | 350 000 |
| 1881 | 27 376 509 | 151 000 | 33 867 | » | 99 862 | 27 661 238 | 275 000 |
| 1882 | 30 053 500 | 128 000 | 39 761 | » | 128 636 | 30 349 897 | 275 000 |
| 1883 | 23 128 389 | 126 000 | 47 632 | » | 142 857 | 23 444 878 | 250 000 |
| 1884 | 23 772 209 | 90 000 | 90 081 | » | 262 000 | 24 214 290 | 250 000 |
| 1885 | 20 776 041 | 91 000 | 650 000 | » | 325 000 | 21 842 041 | 250 000 |
| 1886 | 25 798 000 | 102 000 | 1 782 970 | 225 000 | 377 145 | 28 285 115 | 250 000 |
| 1887 | 22 350 193 | 145 000 | 5 018 015 | 51 817 | 678 572 | 28 249 597 | 868 345 |
| 1888 | 16 484 668 | 119 448 | 10 000 868 | 310 612 | 690 333 | 27 615 929 | 772 392 |

(1) Voir C. Chabrié, *La Science au XX^e siècle*, 1904.

Avant l'entrée des pétroles américains sur le marché du monde, les produits similaires de la Russie avaient été utilisés, mais on peut dire que ce fut sous l'influence de la concurrence, que leur exploitation se développa et surtout lorsque l'État russe cessa d'exercer son monopole et se décida à vendre les terrains où se trouvaient les sources de pétrole.

**Production de la Pensylvanie.**

| ANNÉES. | PRODUCTION en barils de 159 litres. | ANNÉES. | PRODUCTION en barils de 159 litres. | ANNÉES. | PRODUCTION en barils de 159 litres. | ANNÉES. | PRODUCTION en barils de 159 litres. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1859 | 2 000 | 1865 | 3 721 000 | 1871 | 5 531 000 | 1877 | 13 043 000 |
| 1860 | 200 000 | 1866 | 3 732 000 | 1872 | 6 357 000 | 1878 | 15 366 000 |
| 1861 | 2 110 000 | 1867 | 3 583 000 | 1873 | 9 932 000 | 1879 | 19 827 000 |
| 1862 | 3 055 000 | 1868 | 3 716 000 | 1874 | 10 883 000 | 1880 | 26 048 000 |
| 1863 | 2 610 000 | 1869 | 4 351 000 | 1875 | 8 801 000 | 1881 | 27 238 000 |
| 1864 | 2 130 000 | 1870 | 5 371 000 | 1876 | 9 015 000 | 1882 | 30 460 000 |

**Production de la Russie.**

| ANNÉES. | PRODUCTION en tonnes. | ANNÉES. | PRODUCTION en tonnes. | ANNÉES. | PRODUCTION en tonnes. | ANNÉES. | PRODUCTION en tonnes. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1870 | 18 000 | 1876 | 192 000 | 1882 | 800 000 | 1888 | 2 804 000 |
| 1871 | 32 000 | 1877 | 232 000 | 1883 | 960 000 | 1889 | 3 312 000 |
| 1872 | 48 000 | 1878 | 352 000 | 1884 | 1 440 000 | 1890 | 3 856 000 |
| 1873 | 80 000 | 1879 | 400 000 | 1885 | 1 856 000 | 1891 | 4 640 000 |
| 1874 | 96 000 | 1880 | 496 000 | 1886 | 2 320 000 | 1892 | 4 768 000 |
| 1875 | 116 000 | 1881 | 656 000 | 1887 | 2 656 000 | | |

Il convient aussi de citer les exploitations beaucoup moins importantes de la Galicie qui sont connues depuis fort longtemps et qui ont été poussées plus activement au XIX$^{e}$ siècle.

Le gisement a 300 kilomètres de longueur sur 35 kilomètres de large.

On trouve du pétrole aux États-Unis, au Canada, dans l'Amérique du Sud, en Extrême-Orient, dans les îles océaniennes voisines de l'Asie, au nord et au nord-ouest de l'Afrique (Tunisie et Égypte).

En Europe, après la région de la Caspienne, il convient de citer surtout l'Allemagne et particulièrement la région rhénane (Pechelbronn), les provinces polonaises de l'Autriche, la Roumanie et la France. Mais la France n'exploite sérieusement que le bitume asphalte à Seyssel (Ain), et un produit moins important, l'ozocérite, à Autun.

On ne trouve pas le pétrole à la surface du sol; il est même rare de le rencontrer à la surface des eaux en couches minces.

Le pétrole imprègne des sables qui sont souvent à une certaine profondeur au-dessous du sol ou est contenu en grandes masses liquides dans des cavités souterraines. Il y est alors souvent en compagnie d'eau salée qui se trouve, à cause de sa densité, sous le pétrole. Souvent aussi au-dessus de la nappe de l'huile minérale des gaz hydrocarbonés sont accumulés sous pression. C'est ce qui explique pourquoi, lorsque l'on perce un trou de sonde dans des terrains

pétrolifères, on peut voir jaillir, selon l'endroit où l'extrémité de la sonde a pénétré, de l'eau salée, du pétrole ou des gaz, ou successivement et dans le même ordre les trois substances énumérées plus haut.

Les sables imprégnés de pétrole ont été rencontrés surtout près de Washington.

Il y a plusieurs hypothèses pour expliquer la formation du pétrole. La première est celle de Hunt qui admet que le pétrole résulte de la décomposition des matières organiques animales ou végétales renfermées dans la couche géologique où on le trouve à notre époque. Des débris organiques recueillis dans le terrain voisin par Hunt, puis leur examen microscopique par Wall semblent appuyer cette manière de voir.

Engler a complété cette théorie en émettant l'idée que le pétrole est le produit de l'action d'une forte chaleur sur les matières organiques génératrices subissant à la fois l'effet de pressions considérables.

Cette hypothèse a été appuyée par des expériences consistant à distiller sous pression des matières grasses provenant d'animaux marins.

492 kilogrammes d'huile de foie de morue, de densité 0,93, ont été distillés sous une pression de 10 atmosphères vers 320°-400°. On put ainsi recueillir, après rectification, du *pentane*, de l'*hexane* et de l'*octane normaux* provenant de 299 kilogrammes d'une huile brute obtenue dans la première distillation.

Il y a lieu de remarquer que le pétrole imprègne beaucoup plus souvent les sédiments à faune pélagique que les sédiments continentaux. Il y a donc des raisons pour admettre que des débris organiques d'animaux, et peut-être de végétaux marins, ayant été recouverts d'alluvion et s'étant d'abord décomposés en matières grasses et sels ammoniacaux, ont subi ensuite des forces analogues à celles dont nous venons de parler.

Une autre hypothèse est celle qui est fondée sur la réaction de l'eau sur les carbures métalliques ou de l'hydrogène sur les acétylures alcalins.

Les expériences de M. Moissan sur la synthèse des carbures métalliques au four électrique par réduction des oxydes de ces métaux, et celles dans lesquelles ce savant a montré que l'eau peut donner des carbures saturés (le carbure d'aluminium donne du méthane avec l'eau) avec les carbures des métaux justifient la première partie de cette hypothèse.

La transformation des acétylures alcalins par l'hydrogène peut donner de l'acétylène qui, sous l'influence de la chaleur et de l'hydrogène, fournit, d'après les beaux travaux de M. Berthelot, des produits de condensation et d'addition analogues ou identiques aux pétroles.

MM. Sabatier et Senderens ont obtenu des hydrocarbures identiques aux pétroles par l'action d'un mélange d'acétylène et d'hydrogène sur du nickel en poudre à 100°.

Il reste à rappeler l'hypothèse de Mendébeff, celle de l'origine volcanique du pétrole. Elle est justifice par ce fait que les produits gazeux rejetés par les volcans contiennent des chlorures alcalins, des acides sulfureux et chlorhydrique, de l'acide carbonique, de l'hydrogène et des carbures d'hydrogène.

Or, dans les *poches* de pétrole on trouve de l'eau salée et des gaz, et, dans le sol contenant les poches, on a souvent rencontré le soufre.

Les débris volcaniques sont aussi imprégnés de naphte.

De toutes ces théories très bien appuyées sur des faits d'expérience et d'observation, la conclusion qui se dégage est que les dépôts de pétrole peuvent bien avoir plusieurs origines.

*Propriétés physiques des pétroles.* — Les huiles de pétrole sont des liquides possédant un coefficient de viscosité extrêmement variable.

Leur couleur peut être jaune ambré clair et aussi brun rougeâtre plus ou moins foncé. Toutes ont une fluorescence verte.

Leur odeur, dont l'intensité est très variable, se rapproche de celle de l'ail.

Leur densité oscille de 0,766 à 0,975, avec cette particularité que les pétroles d'Amérique sont plus légers (ils ne dépassent pas 0,903) que les pétroles russes dont la densité ne descend pas au-dessous de 0,845.

La connaissance du coefficient de dilatation a une importance d'autant plus grande qu'il est toujours assez élevé et qu'on doit avoir soin de ne pas trop emplir les récipients contenant le pétrole. Il est représenté en moyenne par le nombre $K = 0{,}0008$ avec des différences pouvant aller à plus d'une unité de l'ordre des dix-millièmes.

Le pouvoir calorifique varie de 8916 à 10180 calories ; les huiles russes ont un pouvoir calorifique supérieur à celui des huiles américaines, d'une manière générale, et en s'appuyant sur les déterminations de Sainte-Claire-Deville.

La tension de vapeur est d'autant plus élevée que les huiles naturelles contiennent plus de matières volatiles en dissolution ; aussi cette tension est-elle rarement nulle même à 0°.

La viscosité est la quantité dont dépend l'application que l'on doit faire d'une huile de pétrole. Est-elle faible, l'huile sera propre à l'éclairage et au chauffage ; est-elle forte, elle servira d'huile à graisser.

On mesure la viscosité par le temps que met une huile à s'écouler d'un tube de calibre déterminé en comparant les temps relatifs à l'écoulement d'une quantité déterminée de chacune des huiles. L'huile qui sert de terme de comparaison est l'huile de navette (tables de Boverton Redwood).

*Propriétés chimiques.* — Si nous laissons de côté pour le moment les gaz des puits de feu que nous retrouverons plus loin sous le nom de combustibles gazeux, nous pouvons dire que les huiles de pétrole contiennent surtout des carbures saturés auxquels s'ajoutent des carbures éthyléniques, acétyléniques et benzéniques et les produits d'oxydation, de nitrification et de sulfuration de ces carbures. L'azote est toujours à l'état de traces, 0,02 à 1,1 p. 100 au plus ; on ne sait guère à quel état il se trouve. Cependant Carnegie, à Pittsbourg, a décelé du carbonate d'ammoniaque.

Markownikoff a trouvé jusqu'à 5,25 p. 100 d'oxygène dans une huile russe.

Sur les lacs de pétrole on trouve toujours une couche d'asphalte qui renferme jusqu'à 10,34 p. 100 d'oxygène et pourrait bien être un produit d'oxydation des parties liquides du pétrole.

Boussingault a décelé deux principes dans l'asphalte : l'un solide, c'est l'asphaltène $C^{20}H^{32}O^2$, et l'autre liquide, c'est le pétrolène $C^{20}H^{32}$ bouillant à 280°. Le soufre paraît être à l'état de combinaisons thiophéniques dans l'huile rectifiée (Friedel et Crafts, Krämer). Nous verrons combien il est difficile de l'éliminer en totalité.

C'est dans l'huile de pétrole de Terra di Lavoro (Italie) qu'Engler a obtenu les plus fortes proportions de soufre (1,30 p. 100).

Les carbures saturés constituent presque seuls les éléments hydrocarbonés des pétroles américains. Les carbures cycliques sont trouvés surtout dans les gisements de Bakou.

Les analyses centésimales ont donné (d'après F. Miron, *loc. cit.*) :

| | C. | H. | O. | Az. |
|---|---|---|---|---|
| Huile de Virginie | 83,2 | 13,2 | 3,6 | » |
| — lourde de Pensylvanie | 84,9 | 13,7 | 1,4 | » |
| — d'Alsace (Pechelbronn) | 85,6 | 9,6 | 4,5 | 0,25 |
| — de Bakou | 87,4 | 12,5 | 0,1 | » |
| — de Galicie | 82,2 | 12,1 | 5,7 | » |

En général, quand on distille une huile de pétrole naturelle on observe une distillation fractionnée qui ne présente rien d'anormal jusqu'à 300°-350°, puis on note une décomposition (*Cracking* des Américains).

Le résidu est formé de goudrons et, si l'on pousse plus haut la température, on obtient un coke.

Les carbures éthyléniques passent avant les acétyléniques que suivent les carbures aromatiques.

L'acide sulfurique éclaircit l'huile de pétrole, l'échauffe, et laisse un résidu d'un goudron spécial (goudron acide).

**Exploitation de l'huile de pétrole.** — On fait des trous dans le sol avec des sondes spéciales jusqu'à ce que la sonde rencontre le contenu liquide des poches pétrolifères. Lorsque les gaz de la poche ne sont pas sous une pression suffisante, on doit pomper l'huile de pétrole pour l'extraire. Cette opération se fait plus souvent en Amérique qu'en Russie où les gaz sont plus abondants et où les poches sont moins éloignées de la surface du sol (200 mètres en Russie, quelquefois 700 mètres en Amérique).

Lorsque le forage doit être fait dans un sol perméable, peu incliné et à une faible profondeur, on fait le *forage à la corde* à main d'homme avec un trépan et une curette emmanchés successivement à l'extrémité d'un fléau manœuvré à la main. Pour un forage profond ou pratiqué dans un terrain dur ou incliné, on fait l'opération à la vapeur et avec un matériel plus compliqué. Il faut une machine à vapeur de 10 à 15 chevaux de force.

Une fois le forage fait, on procède au tubage, c'est-à-dire à l'introduction de tubes de bois ou mieux de tôle qui maintiennent les terres qui obtureraient le trou de sonde par leur éboulement. Les tubes sont enfoncés à l'aide d'un mouton.

Le prix d'un forage, en y comprenant le tubage, varie de 7 500 francs à 22 500 francs selon la profondeur du puits, au moins dans les cas qui n'ont rien d'exceptionnel.

On dispose des coffrets à soupape aux extrémités du puits.

En Russie, où les gaz sont abondants, il peut arriver qu'on ne puisse régler le départ violent de l'huile et que les gaz, s'enflammant au contact de la moindre flamme, occasionnent des incendies fort graves.

Dans les cas où l'on doit pomper le pétrole, il arrive un moment où la poche

est vidée. On y fait alors le vide afin que le pétrole qui imprègne les terrains voisins vienne s'écouler dans la poche d'où l'on pourra le retirer en le pompant.

Le pétrole retiré contient des matières terreuses. On l'en débarrasse par un dépôt dans des grandes citernes de 10 000 000 de litres de capacité, puis on le charge dans des bateaux-citernes ou des wagons-citernes et on l'expédie au port le plus proche.

En Amérique, on envoie directement le pétrole des bassins de dépôt au port d'embarquement au moyen de canalisations en métal qu'on appelle *pipe-lines*. Il faut un système de pompes aspirantes et foulantes pour faire cheminer le pétrole dans des canalisations de plusieurs centaines de kilomètres. Les pompes de refoulement travaillent en général à une pression de 100 atmosphères.

**Distillation des huiles de pétrole.** — Lorsque l'on distille de l'huile de pétrole brute on obtient des *gaz non condensables* à la température ordinaire, puis de l'*éther de pétrole* passant de 45 à 70°, de l'*essence minérale* de 70 à 120° (servant aux lampes à éponge), de l'*huile lampante* de 150 à 280°, de l'*huile lourde* de 300 à 400°.

Toutes ces substances sont liquides. La dernière est visqueuse. Elles sont formées en général de carbures saturés jusqu'à l'huile lampante qui contient du décane.

Au-dessus de 300°, commence à passer la *paraffine* solidifiable en une masse blanche fusible à 55°-65° ; puis on recueille des *goudrons*, du *coke de*

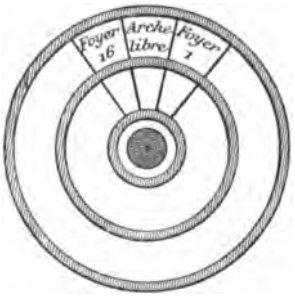



Fig. 243. — (D'après Miron).

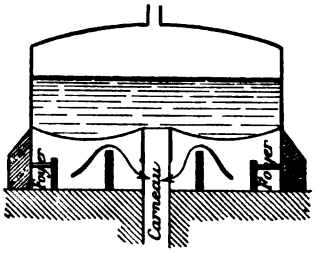



Fig. 244. — (D'après Miron).

*pétrole* et enfin de la *vaseline* si on fait la distillation des résidus de pétrole dans certaines conditions sur lesquelles nous reviendrons.

J'indiquerai rapidement comment on fait la rectification et l'épuration des huiles brutes de pétrole par le procédé américain et par la méthode russe.

Une disposition usitée en Amérique est la chaudière à seize foyers (fig. 243 et 244). Une énorme chaudière de 10 mètres de diamètre et de 3m,33 de hauteur contient le pétrole. Elle est chauffée par seize foyers afin que la température soit bien également répartie sur la surface de chauffe. Les résidus sont retirés par un trou d'homme placé à la partie inférieure de la chaudière. Pour pouvoir distiller d'une matière continue, on a imaginé des batteries de dix-huit chaudières de 150 hectolitres de capacité. Le liquide passe de l'une dans l'autre de manière que le résidu de la distillation ne se trouve que dans la dernière. Chaque chaudière communique avec le condensateur.

Celui-ci est formé d'une série de serpentins réunis dans une bâche en tôle continuellement traversée par de l'eau froide. Les serpentins débouchent dans un collecteur communiquant avec les réservoirs de dépôt.

Il faut un serpentin de 350 mètres de long sur 16 centimètres de diamètre pour une chaudière de 100 hectolitres.

Les benzines, c'est-à-dire, ici, les produits de densité inférieure à 70° Baumé et passant au-dessous de 120°, sont rectifiées dans un alambic chauffé à la vapeur (fig. 245). Le résidu de la distillation est jeté, lorsqu'il est encore chaud, dans une bâche contenant de l'eau froide afin de séparer le coke de la partie liquide qui sera redistillée et divisée en deux parties dont la première (un quart environ) sera traitée pour *huile lourde*; la seconde est appelée *huile*

Fig. 245. — (D'après Miron).

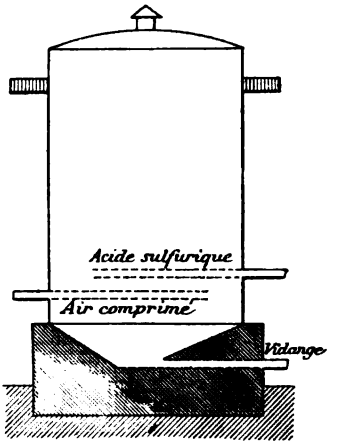



Fig. 246. — (D'après Miron).

*de paraffine* et sera employée à la préparation de la paraffine et des huiles de graissage. La paraffine sera séparée après refroidissement des huiles de graissage par expression dans un sac à la presse hydraulique puis décolorée au noir animal et mise à cristalliser dans de la benzine à froid.

L'huile lourde est divisée par distillation en quatre produits différents dont les deux premiers retournent à la chaudière à huile brute, le troisième sert à graisser les organes des machines fonctionnant sous faible pression, le quatrième donne un coke.

On purifie tous les produits de distillation de l'huile brute par l'acide sulfurique qui fixe les bases et détruit un peu les composés sulfurés (fig. 246) ; puis on lave l'huile à grande eau. On traite ensuite par le carbonate de soude qui enlève les traces d'acide et fixe aussi une certaine quantité de soufre.

On agite le mélange d'acide et d'huile au moyen d'un courant d'air comprimé. On soutire alors par la tubulure du bas l'acide et les goudrons acides.

Les goudrons acides seront battus plusieurs fois avec de l'eau, puis séparés de l'eau de moins en moins acide, et enfin mélangés avec un peu de chaux qui achèvera de les neutraliser et permettra leur emploi comme combustible pour chauffer les chaudières.

Pour achever de désulfurer les huiles lourdes déjà traitées par l'acide sulfu-

rique et par le carbonate de soude on les redistille en présence d'oxyde de cuivre ou d'oxydes de fer et de cuivre (mélange de Frasch). Il se forme alors des sulfures de ces métaux qui sont transformés de nouveau en oxydes après avoir été broyés, séparés des liquides au filtre-presse et enfin grillés dans un four.

La méthode russe de traitement des huiles brutes diffère de la méthode américaine en ce qu'on distille dans un courant de vapeur d'eau surchauffée. Cela a pour but d'entraîner plus facilement les parties lourdes qui sont plus abondantes dans les huiles russes et de leur éviter un contact trop long avec la paroi de la chaudière. Les huiles russes donnent, en moyenne, 5 à 10 p. 100 de gazoline et essences légères, 32 à 53 p. 100 d'huile lampante et 10 à 30 p. 100 d'huile lourde. Les produits légers atteignent 15 p. 100 dans les huiles américaines.

La vaseline est un produit de la distillation des huiles brutes obtenues d'une manière un peu spéciale. On peut opérer de deux façons différentes : ou bien on décolore l'huile brute par le noir animal et ensuite on la distille à la vapeur d'eau surchauffée en ne conservant que les parties lourdes, ou bien, on ne décolore par le noir que le résidu de la distillation ordinaire du pétrole et ensuite on distille ce résidu décoloré au moyen de la vapeur d'eau. Dans les deux cas on obtient la vaseline brute que l'on décolore encore au noir. Le produit se ramollit à 30° et sa viscosité cinq fois supérieure à celle de l'eau à 45° diminue au point d'être comparable à celle de ce liquide à 100°.

**Huile de schiste.** — Les schistes bitumineux distillés donnent, comme les pétroles bruts, des gazolines, des huiles lampantes, des huiles lourdes et de la paraffine. Ceci fut découvert par Laurent et l'industrie utilisa cette propriété dès 1830.

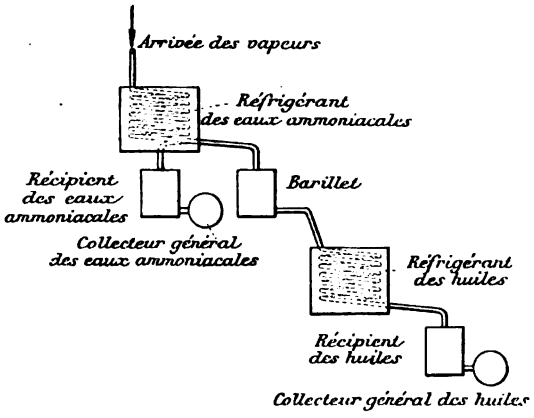



Fig. 247. — (D'après Miron).

Les schistes de cette catégorie sont traités à Autun (Saône-et-Loire), à Buxières-la-Grue (Allier), dans le Doubs et en Écosse (golfe de la Forth, à Boxburn). On en trouve aussi en Allemagne et en Norvège.

Le boghead est souvent mêlé au schiste bitumineux. On le vend pour enrichir le gaz et fabriquer le gaz riche.

Si on distille le schiste, on recueille des hydrocarbures et une eau ammoniacale qui sera transformée en sulfate d'ammoniaque, produit qui sera vendu, et des gaz permanents. Le résidu est surtout minéral, riche en silice et en alumine : il contient de la potasse (jusqu'à 4,5 p. 100 quelquefois), du fer (3,5 p. 100), et du carbone (5,65 p. 100). Après exposition à l'air, il peut servir d'engrais.

Le goudron obtenu par la distillation du schiste renferme des alcaloïdes, des

dérivés pyridiques, des phénols et des produits renfermant du soufre.

M. Chesneau, professeur à l'École des Mines, a montré que l'on pouvait doubler le rendement en huile et en ammoniaque de la distillation d'un schiste en faisant cette opération en présence d'un excès de vapeur d'eau (fig. 247).

L'huile lampante obtenue par distillation et possédant une densité de 0,870 sert pour l'éclairage des phares.

On distingue parmi les procédés ordinairement suivis pour la distillation des schistes le procédé français et le procédé écossais.

La cornue française est un parallélipipède en fonte de $3^m,50$ de hauteur sur $1^m,56$ et $0^m,40$ pour les autres dimensions. Le combustible qui alimente le foyer est formé des gaz permanents provenant de la distillation et du résidu d'une opération précédente.

L'appareil écossais de Yung Bilby est beaucoup plus compliqué. Quatre fours à schiste, entourant un gazogène, sont bloqués dans un même massif en maçonnerie. Les cornues sont en terre réfractaire ou en fer. De la vapeur d'eau surchauffée est introduite dans la masse en distillation.

La cornue écossaise est d'un quart plus grande que la cornue française.

Le rendement est beaucoup plus grand avec l'appareil écossais.

Les huiles écossaises valent le travail nécessaire pour l'extraction de la paraffine; ce n'est pas le cas des huiles françaises.

**Huile de lignite.** — Si l'on chauffe dans un four à cuve du lignite de manière à aspirer les produits de la distillation au moyen d'une tubulure centrale en consommant comme combustible, d'une part, une partie de lignite et, d'autre part, les gaz permanents provenant de la distillation qu'on renvoie dans la partie basse de la cuve par une petite tubulure latérale, on obtient un certain nombre de produits hydrocarbonés. Ces produits donnent des huiles lampantes, légères et lourdes, des huiles à graisser, de la créosote, de la poix et du goudron (fig. 248).

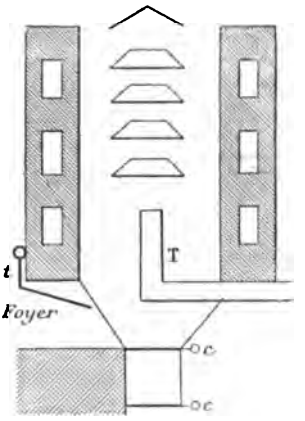


Fig. 248. — (D'après Miron).

Cette exploitation, qui se fait dans quelques usines de France, est surtout une industrie allemande. C'est en Allemagne, à Weissenfels, qu'elle a été créée.

**Goudron de houille.** — Le goudron de houille est produit dans l'industrie du gaz d'éclairage, dans la préparation du coke destiné à la métallurgie lorsque l'on emploie des appareils permettant de récupérer les produits et dans les fours à cuve servant à la métallurgie lorsqu'ils sont munis de récupérateurs permettant de recueillir les goudrons. Ceci se fait surtout en Écosse, et l'on appelle ce goudron le *goudron des hauts fourneaux*.

Enfin, dans les gazogènes (gaz à l'air et gaz à l'eau), on recueille aussi ce que l'on appelle le *goudron des gazogènes*.

Ces huiles sont presque noires, à cause du noir de fumée dont elles sont imprégnées.

Elles ont l'odeur de la créosote et elles renferment des carbures aromatiques. tels que l'anthracène et le naphtalène.

M. Köhler estime que tout goudron de houille dont la densité est inférieure à 1 000 est formé surtout de carbures gras, tandis que celui qui possède une densité élevée est constitué en majeure partie de composés aromatiques.

On obtient un goudron plus riche en produits aromatiques si l'on distille brusquement de petites quantités de houille (procédé des compagnies de gaz d'éclairage), que si l'on chauffe lentement de grandes masses de houille (1) (fabriques de coke métallurgique).

La valeur industrielle d'un goudron de houille dépend de sa richesse en produits aromatiques, de l'absence des paraffines, de la présence du carbone dont l'abondance augmente le rendement en brai, et de la quantité d'eau ammoniacale qu'il peut fournir.

Les déterminations que l'on fait pour juger de la qualité d'un goudron de houille sont relatives à sa densité, à sa teneur en carbone, aux résultats de sa distillation.

**Alcool.** — Parmi les corps pouvant servir au chauffage et à l'éclairage, il convient de citer l'alcool. Mais il me semble que l'étude de ce composé si important doit être faite à part et que sa place n'est pas dans un chapitre consacré surtout aux combustibles minéraux.

## COMBUSTIBLES GAZEUX

### Gaz naturels.

On connaît, depuis la plus haute antiquité, des dégagements de gaz combustibles se produisant spontanément dans certaines régions, telles que les bords de la mer Caspienne où le sol laisse échapper des jets gazeux que l'on peut allumer.

En Chine, on a signalé des faits semblables et l'usage que les Chinois en font en canalisant ces gaz et en les brûlant afin d'utiliser la chaleur ainsi produite à l'évaporation de l'eau salée.

C'est à Bakou que l'on a employé depuis longtemps ces gaz naturels comme combustibles, mais c'est en Amérique que cette industrie a pris le développement le plus considérable.

La première usine américaine qui canalisa ces gaz pour les faire servir à l'éclairage fut celle de Fredonia, dans l'État de New-York, établie en 1821.

L'État de Pensylvanie possédait, en 1892, d'après M. Weeks, 556 puits (2), avec une canalisation de 8 051 655 pieds, représentant un bénéfice en dollars pour le gaz naturel de 3 311 209[d].

La ville de Pittsburg est entièrement éclairée et chauffée avec les gaz natu-

(1) Voir pour les détails complets sur la composition du goudron de houille, le *Dict. de Wurtz*, 2e suppl., 44e fasc., p. 168-169.

(2) J. D. Weeks et D.-T. Day, *Mineral ressources of United States 1891*, Washington, 1892.

rels; plusieurs usines métallurgiques leur doivent le combustible nécessaire au chauffage et à la force motrice.

D'après M. T.-S. Hunt, les gaz naturels proviennent de la décomposition de matières organiques accumulées où on les trouve actuellement, et M. Krämer pense aussi que les hydrocarbures naturels sont identiques avec les produits de la distillation sèche des fossiles végétaux, faite sous l'influence de la chaleur et sous une certaine pression.

L'expérience d'Engler, dont nous avons parlé pour les pétroles liquides, vient encore confirmer les hypothèses précédentes, puisque ce savant a obtenu aussi des gaz hydrocarbonés par la distillation de matières grasses pouvant être contenues dans les mers paléozoïques.

M. Gayon a montré que le fumier de ferme subit en vase clos une putréfaction donnant du formène. M. Calmette a confirmé et étudié cette fermentation.

Tous ces travaux tendent à attribuer aux gaz naturels une *origine organique.*

La formation chimique résultant des travaux de M. Berthelot et de ceux de M. Moissan, que nous avons exposés déjà à propos des pétroles liquides, est à rapprocher des expériences de M. Byassou, qui a montré que le gaz carbonique et l'eau peuvent donner un gaz inflammable peu attaqué par l'acide sulfurique et possédant l'odeur du pétrole (1871).

M. Mendeleef a fait paraître un ouvrage sur l'Industrie pétrolienne de la Pensylvanie et du Caucase. Ses théories s'inspirant du *Système du monde* de Laplace, d'après M. H. Deutsch, nous montrent l'eau pénétrant dans les fissures du sol produites par le refroidissement de l'écorce terrestre et allant réagir dans les profondeurs de la terre sur les métaux carburés pour donner des carbures d'hydrogène qui sous l'influence de la pression et de l'hydrogène en excès ont dû se transformer en carbures saturés (1).

*C'est la théorie chimique.*

La *formation volcanique*, émise pour la première fois par Humboldt (1804), est celle qui admet que les hydrocarbures sont le produit d'une distillation effectuée à une immense profondeur, et qu'ils se sont échappés à travers les roches primitives sous l'impulsion d'une commotion volcanique. Cette opinion n'est pas contraire aux explications fournies par les chimistes précédemment cités. Elle n'attire notre attention que sur la possibilité de trouver des gaz hydrocarbonés à une grande distance du lieu de leur formation.

Les analyses de quelques gaz naturels sont résumées dans le tableau suivant :

| PROVENANCE. | HYDROGÈNE. | MÉTHANE. | OLÉFINES. | ACIDE carbonique. |
|---|---|---|---|---|
| Kertsch et Taman (d'après Bunsen).. | » | 92,24 | 4,29 | 3,50 |
| Même provenance..... | » | 97,89 | » | 2,11 |
| Pensylvanie (d'après Stadler)..... | 6,10 | 75,44 | 18,12 | 0,34 avec tr. de CO. |
| Même provenance..... | 4,79 | 89,65 | 4,39 | 0,35 avec 0,26 de CO. |

(1) Henri Deutsch (de la Meurthe), *Le pétrole et ses applications.*

Certains gaz naturels contiennent de l'oxyde de carbone dans la proportion élevée de 3,5 p. 100 (à Pechelbronn), de l'azote et de l'acide sulfhydrique (Ohio et Indiana).

## Air carburé.

On a pensé produire un gaz doué de propriétés utilisables pour les moteurs ou l'éclairage en chargeant l'air de vapeurs hydrocarbonées. Cette industrie est née en Angleterre, en 1834, où Beale fut le premier à la faire connaître. Elle vint en France où elle prospéra depuis 1860 (appareils de Busson-Dumurier, de Montgruel, de Varlond, de Faignot, de Lequeux) et passa aussi en Allemagne.

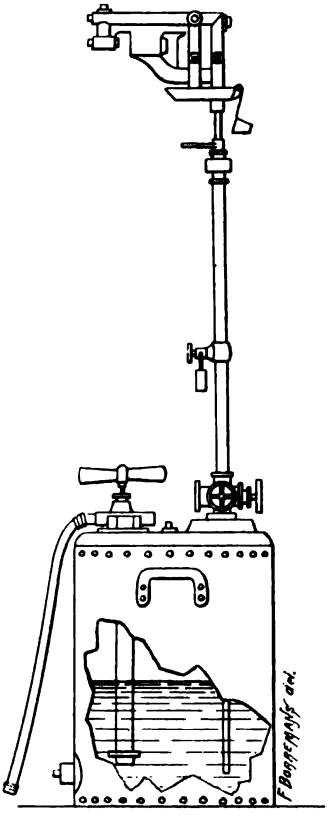


Fig. 249. — Lumière Wells. — Lampe à air carburé comprimé (d'après G.-F. Jaubert, *Dict. de Wurtz*, 2e suppl.).

La question est d'empêcher l'air d'enlever d'abord dans le pétrole liquide qu'il traverse les produits les plus volatils, ce qui aurait pour conséquence de le carburer d'abord beaucoup, puis de moins en moins. On y parvient en faisant arriver le pétrole par petites portions, de manière que l'air se trouve constamment en présence d'une essence de composition relativement constante.

Il faut veiller à ce que la proportion des carbures entraînés et la pression du mélange ne soient pas de nature à pouvoir provoquer des explosions.

Certains carburateurs fonctionnent à froid (systèmes Faignot, Coquerel, Mignon et Rouach, Durand, Simplex, etc.), d'autres à chaud (systèmes Ragot, Lequeux, Longuemare, Dorey et G. Chauveau (marque Jupiter), etc.).

Dans les uns, l'air est refoulé dans le carburateur par un ventilateur; dans les autres, c'est le carburateur qui aspire l'air. Ces derniers sont surtout ceux employés pour les automobiles (De Dion et Bouton).

On se sert surtout de l'air carburé pour les automobiles, mais on peut l'utiliser pour l'éclairage, car les appareils d'éclairage intensif pouvant fonctionner en plein air par tous les temps, sans mèche ni verre, étaient précieux avant que l'on ait l'éclairage électrique. C'est ce qui explique le succès de la lampe de M. Douny, de Gand (1856), qui fut perfectionnée par MM. Wallwork et Wells et qui fut connue sous le nom de *lumière Wells* (fig. 249).

Elle se compose d'un récipient cylindrique dans lequel on met le combustible liquide.

On introduit ensuite de l'eau à l'aide d'une pompe à une pression de deux atmosphères environ. Le liquide monte alors dans un tube terminé par un

appareil vaporisateur et se mélange à l'air. On doit rétablir la pression dans le récipient toutes les trois ou quatre heures à l'aide de la pompe. On peut aussi recharger le réservoir de combustible pendant la marche de la lampe.

La puissance de ce bec variait de 1 000 à 3 600 bougies, suivant la dimension du modèle choisi.

Le poids de l'appareil variait de 20 a 90 kilogrammes.

On emploie comme combustible l'huile de houille, de densité 1 000 ou, au besoin, l'huile de schiste ou des pétroles lourds.

La consommation est de $3^{lit},500$ par 1 000 bougies environ.

## Gaz produits par distillation.

**Gaz Riché.** — M. Riché est arrivé à tripler le rendement que l'on obtenait en employant le gaz au bois, en faisant traverser aux gaz produits dans la distillation du bois, une colonne de coke de bois provenant d'une distillation précédente et porté au rouge.

Cette opération a été suggérée à M. Riché par l'observation de ce qui se passe lorsqu'on distille du bois à haute température. Il a vu que les produits volatils venant du centre des morceaux de bois chauffés devant, dans ce cas, traverser la couche superficielle carbonisée, se transformaient en produits de moins en moins complexes, c'est-à-dire en gaz permanents.

Il n'est pas nécessaire de purifier par la chaux le gaz Riché, comme on doit le faire pour le gaz au bois.

Le pouvoir calorifique est de 3 000 calories, la température de combustion de 2 000°; la composition est celle d'un mélange d'hydrogène, d'oxyde de carbone, de méthane et d'acide carbonique.

Le gaz Riché n'est pas éclairant, mais il est bon pour produire de la force motrice, pour le chauffage, le soudage et, en général, l'obtention des hautes températures.

On peut employer, au lieu du bois, des matières organiques quelconques, telles que la tourbe, la tannée, les débris de papier, les entrailles de bœuf, etc.

Lorsqu'on emploie le bois, on peut avoir jusqu'à 100 mètres cubes de gaz par 100 kilogrammes de bois.

Le prix de revient est de 0 fr. 012 le mètre cube.

**Gaz de générateur.** — On appelle gaz de générateur, des gaz combustibles formés d'hydrogène, d'oxyde de carbone, d'azote et aussi exempts que possible de vapeur d'eau et de gaz carbonique, et qui sont obtenus par le passage de l'air d'abord à travers une couche de charbon qui donne du gaz carbonique, de l'eau et de l'azote, puis à travers une autre couche incandescente où le gaz carbonique est réduit par le charbon en oxyde de carbone (1) et la vapeur d'eau en oxyde de carbone et en hydrogène.

(1) Il n'est pas toujours exact de dire que l'oxyde de carbone provient de la réduction du gaz carbonique; cela n'est vrai qu'à une température très élevée, mais le plus souvent l'oxyde de carbone se forme directement par l'action de l'oxygène de l'air sur le carbone incandescent en excès. (*Note de l'auteur.*)

En réalité, ces deux couches font partie de la même masse de charbon, mais la première est représentée par la partie inférieure du tas, celle qui est en contact avec la grille, et la seconde par la partie supérieure, celle que doivent traverser les gaz de la combustion avant de s'échapper.

C'est Aubertot qui utilisa le premier les gaz de générateur lorsqu'il se servit, en 1809, des gaz s'échappant de ses hauts fourneaux pour forger, puddler, griller les minerais et chauffer les fours à chaux.

En 1837, Fabre de La Tour suivit l'exemple d'Aubertot et, le 25 janvier 1838, Ebelmen publia à l'Institut de France un mémoire sur le pouvoir calorifique des gaz de combustion incomplète.

Puis la question fut surtout étudiée en Allemagne, pour aboutir en 1856-1860 aux travaux de Siemens qui font encore autorité aujourd'hui.

Dans les générateurs Siemens, l'air est introduit ou bien à la pression ordinaire ou bien par un ventilateur sous pression.

Au moyen des fours à récupérateur, Siemens est arrivé à obtenir les plus hautes températures dont la métallurgie ait avantage, pour le moment, à se servir, dans les fours à gaz.

Je ne parlerai pas ici de la théorie de la récupération de la chaleur qui est intimement liée à la question des gaz de générateur parce qu'elle a trouvé sa place dans les chapitres consacrés au chauffage obtenu par les appareils employés en métallurgie.

Je dirai seulement que dans les premiers gazogènes Siemens l'oxyde de carbone était produit surtout par la réaction du charbon incandescent et en excès sur l'oxygène de l'air, tandis que dans les gazogènes de Boëtius et de Bicheroux, on utilise en même temps la réaction résultant de la réduction du gaz carbonique par le carbone. Il faut pour cela une température bien plus élevée, car cette seconde réaction est endothermique.

On peut aussi remplacer la houille par un autre combustible solide tel que le charbon de bois ou même la tourbe, mais la houille ou l'anthracite donnent un meilleur résultat.

La composition de ces gaz est dans le cas du coke, par exemple, et en chiffres ronds, de 65 p. 100 d'azote, de 34 p. 100 d'oxyde de carbone, le reste étant formé d'hydrogène et de gaz carbonique.

**Gaz à l'eau.** — Au point de vue historique, on peut dire que c'est Felice Fontana, sujet italien, qui observa le premier, en 1780, la production de l'hydrogène par la réduction de l'eau par le charbon à haute température, que c'est Vere et Crane qui prirent le premier brevet en 1823 sur l'application comme gaz combustible du gaz ainsi produit, et que c'est Jobard de Bruxelles qui fit le premier appareil pour la préparation du gaz à l'eau et pour la carburation. En 1846, Gillard voulut rendre la carburation inutile en portant à l'incandescence une corbeille de platine chauffée par la combustion du gaz à l'eau (Voy. *Dict. de Wurtz*, 2e suppl., f. 38, p. 586).

Pour préparer le gaz à l'eau on peut se servir de deux procédés. Dans le premier, on injecte de la vapeur d'eau dans des cornues contenant du charbon (de l'anthracite par exemple) ; les cornues sont portées à haute température par un chauffage extérieur. Dans le second procédé on fait arriver de l'air sur

du charbon préalablement chauffé. La combustion s'active et la température atteint très rapidement 1000°. Alors, on injecte de la vapeur d'eau à la place d'air sur le charbon. Il se produit du gaz à l'eau, mais le charbon s'éteindrait si l'introduction de l'eau était continuée, parce que la réduction de l'eau par le charbon est une réaction endothermique. On s'arrête lorsque la température s'est abaissée à 600°, puis on injecte de nouveau de l'air jusqu'à ce que la masse soit revenue à 1000°, et on recommence à lancer la vapeur d'eau. Avec deux gazogènes accouplés, on peut s'arranger pour que ces passages alternatifs donnent du gaz à l'eau d'une manière continue. On peut aussi mélanger le gaz à l'eau et le gaz à l'air recueillis d'abord dans deux gazogènes distincts.

Le pouvoir calorifique du gaz à l'eau est environ trois fois supérieur à celui du gaz à l'air.

En tenant compte de la nécessité de maintenir la température du coke du gazogène suffisamment élevée, on peut calculer les quantités relatives de l'oxygène de l'air et de la vapeur d'eau à envoyer successivement à travers une masse déterminée du combustible pour avoir du *gaz mixte* sans que le charbon s'éteigne. Le calcul montre qu'on doit numériquement ne pas s'éloigner du système des équations suivantes :

$$3\,C + 3\,O = 3\,CO$$
$$C + H^2O = CO + H^2.$$

Si l'on chauffe l'air et la vapeur d'eau avant de les lancer sur le charbon incandescent, on pourra réduire la proportion de l'oxygène indiquée par la première équation.

Les gaz ainsi obtenus doivent être lavés. Si on veut les faire servir à l'éclairage, on devra les carburer en les faisant passer dans le benzène ou un hydrocarbure convenable (Voy. Lunge, *Chem. Ind.*, n° 1, 1887 et *Z. angew. Chem.*, p. 137, 1897). On peut enlever le gaz carbonique au gaz à l'eau carburé en le faisant passer sur de la chaux. On obtient alors un gaz contenant :

$$CO^2 = 0{,}3\,;\ C^2H^6 = 14\,;\ CO = 27\,;\ CH^4 = 26\,;\ H = 24\,;\ Az = 4.$$

En Amérique on fait un grand usage du gaz à l'eau carburé pour l'éclairage (1). En Europe, il ne sert guère à cet usage à cause de sa haute toxicité.

Le gaz à l'eau non carburé sert en métallurgie à cause de son pouvoir calorifique considérable.

Le pouvoir calorifique du gaz s'échappant des hauts fourneaux a fourni à divers expérimentateurs les nombres 978, 998, 1000 et 1094 calories. Ces nombres sont à peu près ceux relatifs au pouvoir calorifique du gaz à l'air. Ils sont deux fois et demi à trois fois inférieurs à ceux du gaz à l'eau.

**Gaz à l'huile.** — Le gaz obtenu en distillant dans des cornues portées au rouge, des huiles de goudron, de boghead, de schiste, de naphte, de pétrole brut ou de lignite, présente le très grand intérêt de ne pas contenir de produits

(1) En 1893, les usines de gaz à l'eau produisaient par jour 680000 mètres cubes de gaz à l'eau dont 142000 seulement pour la ville de New-York.

condensables par le froid des climats rigoureux ni par la compression. Ce sont des avantages considérables sur le gaz de houille. Son pouvoir éclairant est aussi 4 fois plus considérable; son pouvoir calorifique est seulement 2.3 fois plus élevé. Son grand pouvoir éclairant tient à la proportion élevée des oléfines (35 p. 100 après épuration). Il renferme 44 p. 100 de carbures saturés et 11 p. 100 d'hydrogène.

La facilité que l'on a de pouvoir conserver le gaz à l'huile sous une assez forte pression, de 11 kilogrammes ordinairement, et son grand pouvoir éclairant, l'ont fait employer à l'éclairage des phares, des bouées et des wagons de chemin de fer.

Nous verrons plus loin que le gaz à l'huile a pu être remplacé par le gaz d'éclairage dans certains cas pour ce dernier usage depuis que les becs à incandescence ont pu augmenter assez le pouvoir éclairant du gaz de houille. Mais plus de 100 000 voitures de chemin de fer étaient encore éclairées par le gaz à l'huile vers la fin du XIX^e^ siècle.

**Gaz au bois et à la tourbe.** — Ces gaz sont peu employés. La qualité qui peut faire apprécier le gaz au bois est sa propriété de ne pas contenir de produits sulfurés; son défaut est d'être riche en oxyde de carbone, ce qui le rend hautement toxique. Il en renferme environ 40 p. 100. Il doit être épuré comme le gaz de houille au point de vue physique. L'épuration chimique à la chaux (100 kilogrammes de chaux par 100 mètres cubes de gaz) est suffisante.

Il est difficile d'obtenir plus de 350 mètres cubes de gaz par tonne de bois, même en opérant avec des bois secs et à haute température. On voit donc que si l'on veut employer le gaz au bois, il est très avantageux de le transformer en gaz Riché comme je l'ai indiqué.

Le gaz au bois a été découvert par Lebon en 1798, et son étude a été très avancée par Pettenkofer qui a trouvé moyen d'augmenter ses propriétés et son rendement en faisant la distillation à haute température.

Ce gaz renferme environ 7 p. 100 de carbures lourds dans ces conditions, ce qui porte son pouvoir éclairant à être les cinq sixièmes de celui du gaz de houille.

Les gaz produits par la distillation de la tourbe ont les compositions les plus variables. On les emploie peu. Ils peuvent contenir de l'hydrogène sulfuré.

**Gaz de houille.** — Les gaz provenant de la distillation de la houille ayant un pouvoir éclairant notable en brûlant à l'air, on a eu l'idée de les employer à l'éclairage des usines puis des villes. C'est une industrie née presque en même temps en Angleterre et en France. Philippe Lebon et Murdoch en firent les premiers essais dans les dernières années du XVIII^e^ siècle.

C'est en 1821 que Pauwels fonda à Paris, faubourg Poissonnière, la première usine. Manby et Wilson établirent à Courcelles, en 1824, une autre compagnie qui réussit mieux.

D'autres sociétés furent fondées dont les exploitations se gênèrent, et on résolut (1855) de choisir une seule compagnie qui eût le monopole de l'éclairage au gaz de la ville de Paris. C'est la Compagnie parisienne du Gaz qui arrive à présent au terme de sa concession.

Elle a produit environ 1000000 de mètres cubes par jour en l'année 1900.

Paris consomme la moitié de ce que consomme la France entière ; Londres plus que Paris et la France ; l'Angleterre plus que cinq fois la France.

C'est à Birmingham que la consommation est la plus forte par tête d'habitant. Elle est de 260 mètres cubes par habitant et par jour.

Avant de se servir d'une houille pour la fabrication du gaz d'éclairage et du coke destiné au chauffage des habitations, on doit la soumettre à certains essais. Quelquefois, on l'envoie à des usines qui font ces essais sur des quantités assez considérables et dont les indications sont précieuses. Cependant, étant donné le fait sur lequel nous avons insisté de l'altération spontanée des stocks de houille, il est commode de pouvoir, à un moment donné, apprécier la valeur d'une houille avant de la distiller. Ces essais sont faits avec l'appareil de Audouin qui consiste en un tube de fer qui fait fonction de cornue, qui est chauffé par une rampe à gaz et qui est placé dans un fourneau à double enveloppe de terre réfractaire. Un manomètre donnant la pression du gaz permet d'opérer dans des conditions identiques de température.

La quantité de houille introduite dans cet appareil est de 100 grammes environ ; elle provient du mélange de petits morceaux de charbon prélevés en des endroits différents d'une masse du combustible à essayer réduit en petits fragments.

Le tube en fer est bouché par une extrémité à l'aide d'un bouchon quelconque et est mis en communication par l'autre bout avec un barillet où le gaz qui se dégage barbote avant de passer dans deux condensateurs pleins de cailloux immergés dans une caisse remplie d'eau, puis dans une cloche graduée où son volume est mesuré.

On peut déterminer la densité et le pouvoir éclairant du gaz extrait de la cloche. On peut évaluer, connaissant le poids de houille introduite, les proportions des gaz et des matières non gazeuses mais volatiles et condensées telles que les goudrons et les produits ammoniacaux. Si l'on incinère le coke on aura les cendres. On aura donc très exactement toutes les quantités nécessaires à connaître.

La Compagnie parisienne du Gaz a fait faire sous la direction de Sainte-Claire-Deville des essais très nombreux (plus de mille) de 1872 à 1884 sur diverses qualités de houille qui ont été classées d'après leur proportion d'oxygène variant de 5 à 13 p. 100. Ce sont celles pour lesquelles cette quantité varie de 7,5 à 9 p. 100 qui donnent les meilleurs résultats.

Les variétés les moins oxygénées donnent plus de coke, moins de gaz et moins de goudrons et d'ammoniaque.

La quantité de gaz obtenue est plus grande si l'on distille à une plus haute température. Wright (J. Gasbel., 298, 1884) a dressé le tableau suivant relatif à la distillation de 1000 kilogrammes d'une houille :

| | Volume du gaz. | Pouv. éclairant. |
|---|---|---|
| Rouge sombre | 233$^{mc}$,6 | 20,5 |
| Rouge vif | 274$^{mc}$,5 à 306$^{mc}$,4 | 17,8 à 16,8 |
| Orange clair | 339$^{mc}$,5 | 15,6 |

On sait que la distillation de la houille est effectuée dans de grandes cornues horizontales de près de 3 mètres de longueur, en fonte ou en terre réfractaire,

chauffées à 1000-1200° et réunies par groupes de sept ou de neuf dans le même four (fig. 250 et 251).

La distillation du contenu d'une cornue est de quatre heures, elle porte sur 110 à 150 kilogrammes. Quelquefois, pour faciliter le chargement, on emploie (surtout en Allemagne) des cornues inclinées du système Hasse-Didier

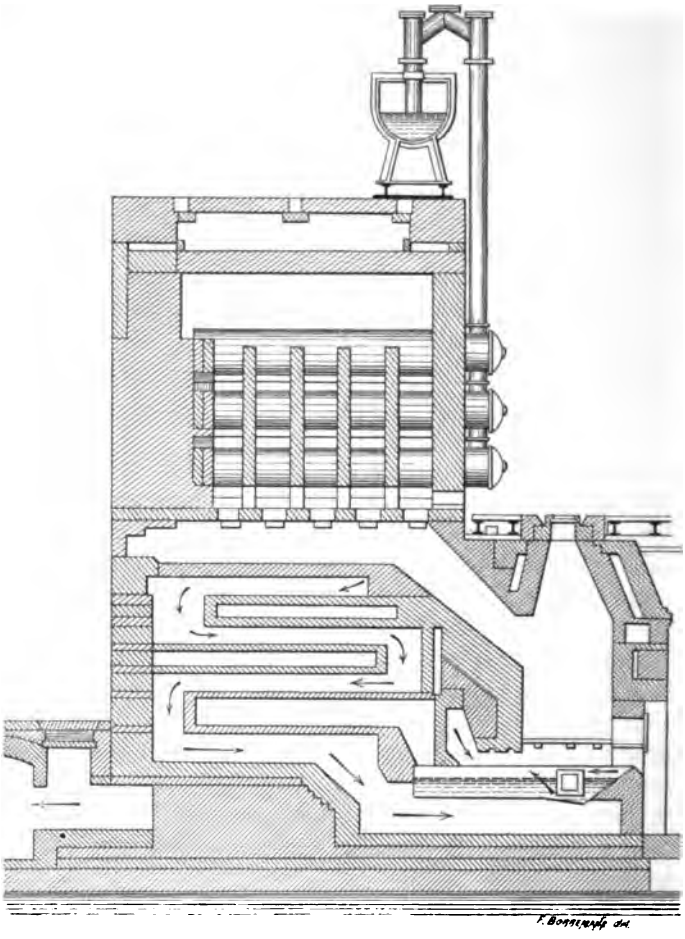


Fig. 250. — Coupe d'un four à gaz, modèle 1899 (d'après Jaubert, *Dict. de Wurtz*, 2e suppl.).

telles que le charbon est introduit par un entonnoir sur l'extrémité la plus élevée de la cornue et que le coke est retiré ensuite par l'extrémité la plus basse (fig. 252).

Les cornues à gaz sont chauffées par des gazogènes du système Siemens plus ou moins modifié.

Il est important d'introduire la houille dans la cornue possédant déjà une température très élevée et de régler le chauffage de manière que cette température croisse peu ensuite. C'est la *distillation par explosion* qui a l'avantage de ne pas transformer certains composés volatils condensables en

substances plus simples non condensables, et qui donne un coke léger très propre au chauffage des appartements.

En sortant des cornues, les matières volatiles se rendent d'abord dans un appareil laveur, dit *barillet*, qui consiste en un cylindre horizontal qui est placé à la partie supérieure des fours et qui contient de l'eau jusqu'à la moitié environ de sa hauteur.

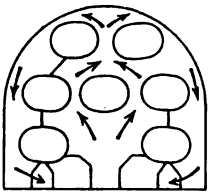


Fig. 251. — Disposition des cornues à gaz dans un four (d'après Jaubert, *Dict. de Würtz*, 2e suppl.).

Les gaz abandonnent à cette eau quelques substances solubles ou faciles à condenser. Du barillet, les gaz cheminent dans de vastes tubes métalliques horizontaux de grand diamètre (1 mètre de diamètre à l'usine de Clichy), puis arrivent dans l'appareil dit *jeu d'orgues* formé d'un certain nombre de tuyaux verticaux plongeant par leur partie inférieure dans de l'eau et refroidis extérieurement plus ou moins, selon l'état de l'air, par de l'eau. Dans ce condensateur se déposent déjà une certaine quantité de goudrons et d'ammoniaque.

Les gaz passent ensuite dans les appareils proprement dits de l'épuration physique qui sont : l'*épurateur de Pelouze et Audouin*, les *scrubbers*

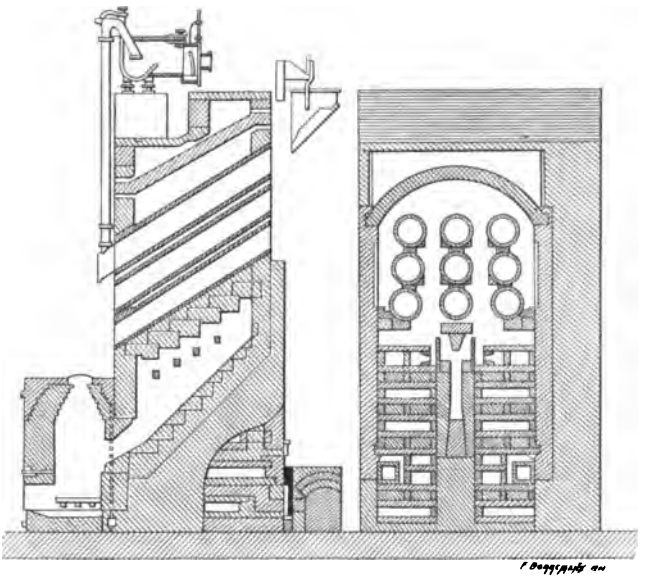


Fig. 252. — Cornues à gaz inclinées, modèle Hasse-Didier (d'après Jaubert, *Dict. de Wurtz*, 2e suppl.).

et le *laveur Standard*. Puis les gaz subissent l'épuration chimique avant d'arriver aux gazomètres d'où ils sont envoyés dans les conduites de la ville.

Il est évident qu'en parcourant un trajet aussi long sous une pression qui serait d'environ 200 millimètres d'eau, les gaz se ralentiraient en laissant se former d'importants dépôts de graphite, ce qui nuirait à leur pouvoir éclairant. Il est non moins facile à comprendre que les cornues en terre devant subir une

pression appréciable se fatigueraient beaucoup. Enfin, des fuites de gaz se produiraient, diminuant ainsi beaucoup le rendement. Je ne puis pas décrire ici, sans sortir du rôle de chimiste que je me suis imposé, les extracteurs employés ; qu'il me suffise d'avoir mis leur rôle en évidence et de signaler les noms de leurs inventeurs qui sont : Girardet, Beale, Gwynne, Körting et Bourdon.

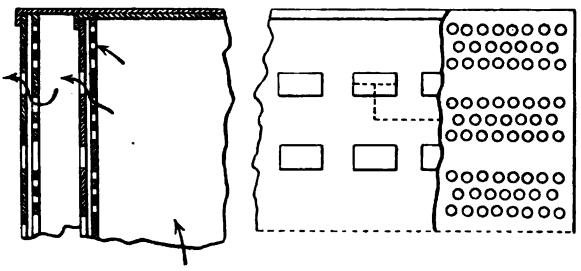


Fig. 253. — Épurateur Pelouze et Audouin. — Assemblage des tôles perforées (d'après Jaubert, *Dict. de Würtz*, 2e suppl.).

L'épurateur à choc de Pelouze et Audouin mérite de nous arrêter un instant (fig. 253). Il se compose de surfaces de tôles perforées telles que les pleins d'une plaque de tôle soient en face des vides de l'autre plaque. Il en résulte que, lorsque le gaz, contenant des particules liquides en suspension, vient à traverser un pareil système de deux plaques, il est dévié de sa direction et laisse s'écouler sur les plaques les corps liquides ou même solides qu'il entraînait avec lui.

Ainsi l'on a pu éviter que des goudrons arrivent jusqu'aux appareils d'épuration chimique qu'ils encrassaient.

Ordinairement, l'épurateur décrit est formé de deux systèmes de deux plaques concentriques séparés de quelques centimètres. Les deux plaques d'un même système sont à une distance, l'une de l'autre, de $1^{mm},5$ à 2 millimètres. Le scrubber rationnel de M. Chevalet est formé d'une série de tubes contenant une matière telle que le coke ou la sciure de bois continuellement arrosée d'eau par un système distributeur. Les gaz traversent la masse de bas en haut.

Le laveur Standard peut remplacer plusieurs scrubbers. Il se compose d'un certain nombre de compartiments qui se suivent et représentent des sections qui seraient faites dans un même cylindre (fig. 254). Dans chaque compartiment se meuvent plusieurs disques de tôle mince emmanchés sur l'axe commun du cylindre qui en tournant les entraîne dans son mouvement. De l'eau pénètre dans le premier compartiment et sort par le dernier tandis que les gaz traversent les compartiments en sens inverse. Les gaz circulent donc en frôlant les disques qui sont toujours mouillés puisqu'ils tournent dans les compartiments traversés par de l'eau.

L'eau qui s'échappe de l'appareil a pris au gaz tous ses sels ammoniacaux et une grande partie de son acide carbonique sans que la force motrice employée soit aussi forte que celle qui est nécessaire pour élever l'eau au sommet des scrubbers dans le système de Chevalet. Les goudrons ne s'attachent pas aux disques parce que leur mouvement dans l'eau les lave à tout moment.

En sortant des appareils d'épuration physique, les gaz sont envoyés à l'épuration chimique dont le but est de retenir l'hydrogène sulfuré, l'acide carbonique et les composés du cyanogène.

On s'est servi longtemps de la chaux mêlée à de la sciure de bois qui

convenait bien à fixer les acides carbonique et sulfhydrique, mais qui laissait passer les dérivés de l'acide cyanhydrique.

La masse d'épuration contenait alors du carbonate de chaux, du sulfure, du sulfhydrate, du sulfite, de l'hyposulfite de calcium et du sulfocarbonate de chaux lorsque l'épuration commence et que l'oxysulfhydrate de calcium qui fixe le sulfure de carbone n'a pas été transformé par l'hydrogène sulfuré en sulfhydrate

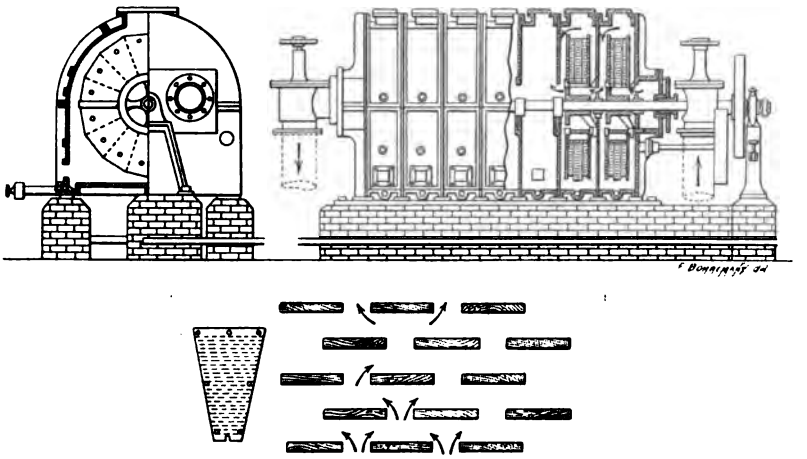


Fig. 254. — Laveur Standard (d'après Jaubert, *Dict. de Würtz*, 2e suppl.).

qui ne réagit plus sur le sulfure de carbone. La masse d'épuration peut être régénérée lorsqu'après l'avoir divisée on lui injecte de l'air. On pouvait aussi la vendre pour le soufre qu'elle renfermait.

On a proposé vers 1835 le sulfate de protoxyde de fer puis le protochlorure de manganèse et, d'une manière générale, les sels métalliques. Ce fut l'origine du *mélange de Laming* qui date de 1847 et qui consiste en un mélange de chaux, de sciure de bois et de protosulfure de fer. Comme il se forme ainsi du sulfate de chaux et du protoxyde de fer qui est l'élément réagissant, on a souvent modifié ce mélange en le remplaçant par de la sciure de bois mêlée simplement à de la limonite.

Il se forme du sulfure de fer ($Fe^2S^3$), du carbonate, des ferrocyanures et des sulfocyanures, et la masse devient bleue à cause de la production d'une sorte de bleu de Prusse qui prend naissance sans que l'on ait établi les équations rigoureuses de la réaction.

On peut revivifier la masse en l'exposant et en la retournant souvent à l'air. Elle peut alors servir de nouveau ou être vendue pour le soufre qu'elle contient et qui provient de la substitution de l'oxygène de l'air au soufre du sesquisulfure de fer. Le carbonate de fer se décompose aussi assez facilement en régénérant de l'oxyde de fer. Le mélange de Laming est renfermé dans des grandes caisses parallélipipédiques de plusieurs mètres carrés de surface horizontale, afin d'offrir une grande surface au gaz qui arrive par le fond de la caisse. La salle où se trouvent toutes ces caisses qui communiquent entre elles par de larges tuyaux doit être protégée des dangers d'incendie

et d'explosion qui résulteraient du contact du gaz qui peut s'échapper par les fissures des caisses avec une flamme quelconque. Des règlements sévères sont indispensables à ce point de vue.

On a proposé des mélanges d'oxyde de fer avec la magnésie, le carbonate de magnésie ou d'oxyde de fer avec des chlorures et sulfates de magnésie additionnés de carbonate de soude. Les matières donnaient des mélanges légers et poreux mais compliquaient le travail, et l'on est revenu à l'emploi de la limonite.

Un progrès intéressant a été réalisé par l'usage de l'ammoniaque comme agent d'épuration chimique. Le gaz ammoniac pur fixe bien les acides carbonique et sulfurique, le sulfure de carbone et les produits du cyanogène, mais il a paru difficile d'avoir à bon marché le gaz ammoniac. On y est arrivé lorsque l'on a fait l'observation que les eaux ammoniacales laissent d'abord partir, lorsqu'on les chauffe, les éléments de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré, puis leur gaz ammoniac à une température plus élevée, à la condition que les eaux ammoniacales employées soient très diluées. De cette manière on pouvait régénérer l'ammoniac des eaux ammoniacales de l'usine sans trop de frais. Il semble cependant que ce procédé n'a pas donné tous les résultats qu'on en attendait pour cet usage spécial.

Les essais principaux que l'on fait sur un gaz destiné à l'éclairage sont relatifs au dosage du soufre et à celui des carbures lourds ou aromatiques.

Pour doser le soufre on peut s'y prendre de deux manières différentes.

Dans l'une on peut agiter le gaz avec une solution titrée d'iode. On sait que l'hydrogène sulfuré en présence d'iode donne de l'acide iodhydrique et du soufre.

Il y a donc décoloration de la liqueur d'iode. Si cette liqueur est titrée de manière que 1 centimètre cube corresponde à $0^{lit},1$ d'hydrogène sulfuré, on peut arriver par une simple lecture faite sur la burette graduée, à déterminer la teneur du gaz en acide sulfhydrique. Ce procédé comporte quelques imperfections.

La seconde méthode est celle de F. Fischer. Elle consiste à recueillir les gaz de la combustion d'une flamme produite par le gaz à analyser ; ces gaz contiennent de la vapeur d'eau.

Si donc on les fait passer dans un réfrigérant, cette eau se condensera, et en même temps elle entraînera en dissolution les gaz sulfureux et sulfurique produits par la combustion de l'hydrogène sulfuré existant dans le gaz à examiner. On recueillera donc cette eau acide. On la peroxydera par l'eau oxygénée et on y dosera l'acide sulfurique par l'alcalimétrie après qu'on l'aura saturée par un poids connu de soude. On pourra aussi doser l'acide sulfurique par la méthode pondérale si on le préfère (1).

Pour évaluer la quantité des carbures lourds on fait passer un volume déterminé du gaz dans un serpentin en verre refroidi à — 22° et mieux à — 70° d'après la méthode de Sainte-Claire-Deville. Les carbures aromatiques se condensent. Ils sont, pour les trois quarts environ, formés de benzène et pour le reste de toluène et de xylène et de quelques produits n'atteignant

(1) Le gaz purifié ne doit pas contenir plus de $0^{gr},3$ à $0^{gr},4$ de soufre par mètre cube.

pas 4 p. 100 du poids des matières condensées ainsi par refroidissement.

La composition moyenne du gaz fabriqué avec les houilles employées le plus souvent a été déterminée à l'usine de la Villette. Les résultats sont les suivants :

| | |
|---|---|
| Acide carbonique | 1,72 |
| Oxyde de carbone | 8,21 |
| Hydrogène | 50,10 |
| Gaz des marais et azote | 35,08 |
| Benzène | 1,06 |
| Carbures divers | 3,83 |
| | 100,00 |

La densité est 0,399 et le pouvoir calorifique est de 10769 calories pour 1 kilogramme.

D'après Mallard et Le Châtelier, le mélange d'air et de gaz est explosif lorsque la proportion de gaz est comprise entre 6 et 28 p. 100.

**Incandescence par le gaz.** — Les origines de la découverte de l'incandescence par le gaz remontent à 1840, mais tous les procédés antérieurs à celui de Auer von Welsbach n'avaient pas donné de résultats pratiques. Cependant, c'est bien en partant de l'invention de Frankenstein et en employant d'abord la zircone comme Tessié du Motay et Bourbouze qu'Auer débuta en 1885 dans cette étude.

Mais son succès ne date que de 1892, époque où, rejetant la zircone qui donnait une lumière livide, il fit définitivement usage des oxydes de thorium et de cérium.

De nombreux procès en contrefaçon eurent lieu dès que la découverte d'Auer donna les beaux résultats que l'on connaît, et des chimistes éminents furent consultés par les tribunaux (Friedel, de Luynes, Girard, etc.).

La compagnie anglaise Sunlight C° fit des manchons incandescents avec un mélange d'oxydes d'aluminium et de chrome ; Ladureau modifia la forme du brûleur ; d'autres cherchèrent à tisser des manchons avec des fils métalliques ou des fils de collodion nitrique emprégnés d'oxydes rares, etc...

Il est certain que la réalisation pratique de l'incandescence par le gaz est due à Auer, mais que la découverte industrielle de la propriété des terres rares d'émettre une forte lumière par incandescence avait été faite lorsque Tessié du Motay fabriquait ses crayons incandescents à base de zircone.

Les brevets d'Auer furent pris en France, en Angleterre, aux États-Unis, en Allemagne. Étudions-les.

Les premiers sont relatifs aux composés magnésiens et aux composes zirconiens. Auer nous apprend que les mélanges des oxydes de lanthane, d'yttrium et de magnésium ainsi que ceux dans lesquels on remplace la magnésie par la zircone se combinent après une très forte calcination pour donner des corps non volatils et doués d'une grande force lumineuse. Les meilleures proportions sont 60 p. 100 de magnésie, 20 p. 100 d'oxyde de lanthane $La^2O^3$ et 20 p. 100 d'oxyde d'yttrium $Y^2O^3$ ; dans le cas du mélange zirconien on doit prendre 60 p. 100 de zircone $ZrO^2$, 30 p. 100 d'oxyde $La^2O^3$ et 10 p. 100 d'oxyde $Y^3O^2$.

Pour des raisons d'économie on peut diminuer la proportion des terres rares jusqu'à ce qu'elle ne soit plus que de 20 p. 100 au lieu du double. On peut aussi remplacer l'oxyde $Y^2O^3$ par un mélange de terres yttriques et l'oxyde de lanthane par un mélange des terres cériques, à la condition qu'elles soient exemptes des éléments que l'on confondait alors (1885) sous le nom de didyme. Il était nécessaire que l'oxyde de cérium fût peu abondant.

En disant que le néodyme par exemple est à éviter, cela ne signifie pas que son oxyde mêlé à celui du zirconium ne donne pas une belle lumière. Elle est au contraire très vive, mais elle n'est pas aussi blanche. Sa couleur orangée est d'ailleurs d'une nuance agréable.

Comme conclusion à cette première partie de ses recherches, Auer considère que, dans les mélanges magnésiens, c'est la magnésie qui fait fonction de base, tandis que dans les zirconiens ce sont les terres rares qui occupent cette fonction.

Il donne ensuite des détails sur la manière de faire les manchons. Qu'il nous suffise de savoir que les tissus sont faits de fils de coton et qu'on les imprègne d'une solution de nitrates ou d'acétates. Cette solution contient les proportions relatives calculées des sels ; sa concentration est ordinairement de 30 p. 100.

Le manchon ainsi immergé est sorti du bain, séché et brûlé afin d'incinérer sa partie organique.

Le poids d'un manchon de 3 centimètres de hauteur et d'un centimètre de diamètre est d'environ $0^{gr},5$ ; la quantité de lumière qu'il émet varie de 15 à 20 bougies.

Afin de renforcer le manchon dans sa partie la plus exposée à la flamme et dans celles qui ont eu le contact avec le fil de platine, on l'enduit au pinceau d'une solution concentrée des sels qui ont servi à le préparer ; puis, on laisse sécher et on le calcine pendant moins d'une minute. Au lieu de renforcer avec la solution des terres rares on peut faire cette opération avec le nitrate de glucinium.

Auer trouve qu'il est indispensable que le mélange employé soit tel qu'il abandonne l'oxyde à la température de l'incandescence ; il est également nécessaire que les sels soient solubles ou gélatineux ou sous la forme de très petits cristaux. En pratique, il est presque indispensable qu'un des sels au moins soit à l'état de solution, et il sera utile d'exercer une légère pression pour faire pénétrer les composés gélatineux dans les mailles du manchon.

Auer a donné la composition des divers mélanges d'oxydes aptes à produire des lumières blanche, jaune, orangée ou verdâtre en employant l'oxyde de thorium qui accroît l'activité lumineuse du mélange (brevet du 17 décembre 1887).

1° Lumière blanche :

| | |
|---|---|
| $ThO^2$ | 30 |
| $ZrO^2$ | 30 |
| $Y^2O^3$ | 40 |

en remplaçant l'oxyde d'yttrium par l'oxyde de lanthane on a plus de lumière, mais une teinte un peu jaunâtre.

2° Lumière jaune :

| | |
|---|---|
| $ThO^2$ | 50 |
| $La^2O^3$ | 50 |

3° Lumière orangée :

| | |
|---|---|
| $ThO^2$ | 50 |
| $Pr^2O^3$ ou $Nd^2O^3$ | 50 |

4° Lumière verdâtre :

| | |
|---|---|
| $ThO^2$ | 50 |
| L'un quelconque des éléments du groupe erbique | 50 |

On trouve d'autres mélanges indiqués et des remarques intéressantes sur la substitution aux éléments précédents des oxydes de magnésium, de zirconium et de certaines terres rares, dans les brevets Auer. A propos de l'oxyde de cérium qui est toujours employé dans la fabrication, l'auteur émet l'opinion que son emploi n'est avantageux que pour les becs dans lesquels la température est supérieure à celle du bec Bunsen ordinaire. Ce n'est que dans un brevet français qu'il donne les proportions de 98 ou 99 p. 100 d'oxyde de thorium et de 2 à 1 p. 100 d'oxyde de cérium, bien que nous sachions que c'est ce mélange qui sert habituellement dans la fabrication.

En 1891 (4e brevet allemand), Auer a breveté l'addition d'oxyde d'uranium à l'oxyde de thorium pour remplacer l'oxyde de cérium.

La période qui s'est écoulée entre le premier brevet et le moment où l'invention a atteint toute sa perfection a été de sept années environ (1885 à 1892).

Je ne parlerai pas de la forme des becs employés, ni des procédés d'allumage qui sortent du domaine de la chimie (Voy. *Dict. de chimie* de Wurtz, 2e suppl., 38e fasc., p. 624-629).

**Incandescence par le gaz appliquée à l'éclairage des voitures de chemins de fer** (1). — La substitution du gaz à l'huile pour l'éclairage des wagons, adoptée depuis une vingtaine d'années, constituait un progrès sérieux. Mais les compagnies ont dû perfectionner sans cesse leur matériel éclairant, devant les exigences chaque jour croissantes du public. Un premier pas dans cette voie fut l'emploi des becs dits récupérateurs. Plus tard on imagina de mélanger au gaz d'huile comprimé un tiers environ d'acétylène. C'est le système employé actuellement par la Compagnie P.-L.-M.

La Compagnie de l'Est, qui avait essayé également ce procédé en 1898, l'abandonna bientôt, et entreprit l'étude de l'application aux voitures de l'éclairage par incandescence. Elle vient d'adopter définitivement ce mode d'éclairage.

Ses avantages sont en effet multiples ; le plus important est la consommation de gaz six fois moins considérable à égalité de pouvoir éclairant. Par suite, les chargements sont moins fréquents dans les voitures. Enfin, on pouvait remplacer le gaz riche par le gaz de houille, puisque son pouvoir calorifique seul était utilisé.

Le service du matériel et de la traction entreprit dans cette voie de nombreux essais. La principale difficulté semblait résider dans l'extrême fragilité des manchons.

(1) C. Chabrié, *La Science au XXe siècle*, 1er décembre 1903.

On essaya d'abord de leur substituer des supports moins fragiles. Le mélange Auer (oxyde de thorium additionné de 1 p. 100 d'oxyde de cérium, fut façonné en boulettes ou en plaquettes, soutenues par des fils de platine ou autres substances réfractaires. Ces essais ne réussirent point. Quand la matière était suffisamment solide, son pouvoir éclairant était devenu insignifiant.

En 1901, on revint aux manchons, dont la fabrication s'était d'ailleurs perfec-

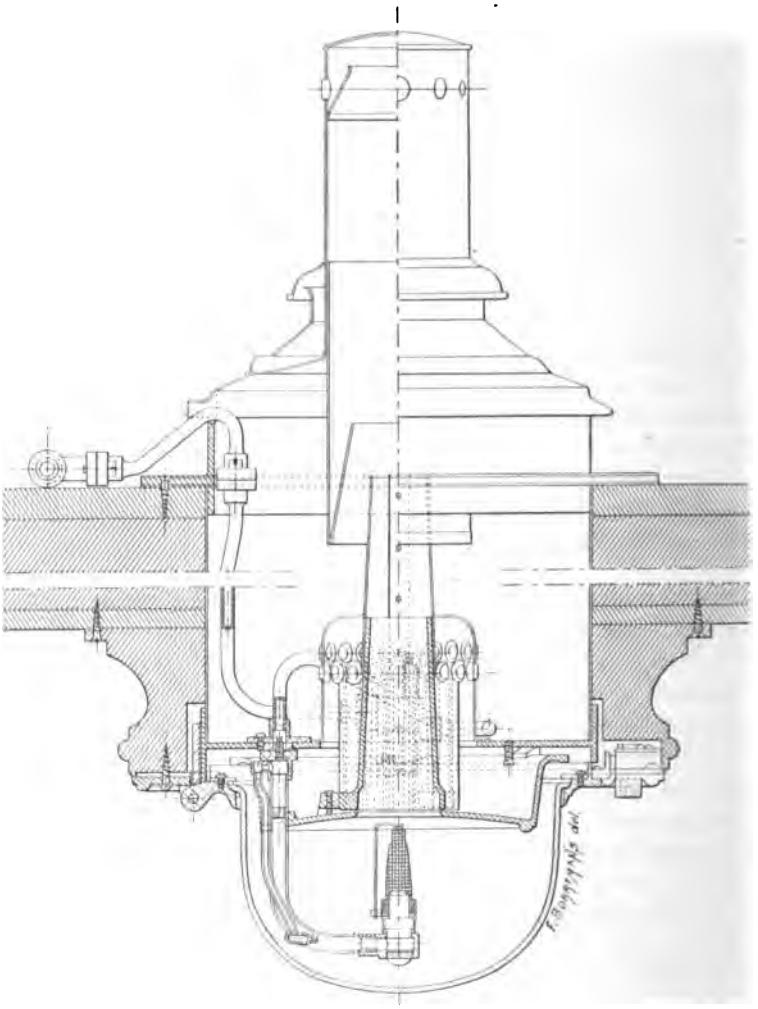


Fig. 255. — Dernier modèle de la lampe à incandescence pour l'éclairage des wagons (d'après *la Science au XX^e siècle*, 1903).

tionnée au point de vue de la résistance. On essaya deux systèmes de lanternes fournies par la Société française d'incandescence par le gaz, munies de cheminées en verre et de systèmes dits antitrépidations. Les cheminées furent bientôt supprimées ; on augmentait en même temps la pression du gaz pour activer le tirage. Mais on s'aperçut rapidement que la suspension à ressort,

loin de remplir le but qu'on lui demandait, était la principale cause du bris des manchons, constamment balancés à droite et à gauche. En supprimant les ressorts, la durée des manchons fut de trente jours.

Encouragée par ce début, le compagnie fit construire de nouveaux modèles de lanternes par la Société internationale d'éclairage par le gaz d'huile, et continua ses essais d'incandescence parallèlement au moyen du gaz riche et du gaz ordinaire, tous deux à la pression de 130 millimètres. On observa alors un phénomène inattendu. Les manchons chauffés par le gaz ordinaire se recouvraient bientôt, sur les parties les plus froides, de taches rouges d'oxyde de fer. Le gaz de houille renferme en effet environ 4 à 8 p. 100 d'oxyde de carbone qui, au contact des récipients en fer où il était comprimé, donnait une certaine proportion de fer carbonyle. Cette combinaison volatile, en brûlant, produisait les taches observées. Bien que celles-ci n'apparaissent que lentement, cependant on pouvait craindre que, lorsqu'on comprimerait davantage le gaz pour l'exploitation définitive, la proportion de fer carbonyle n'augmentât et ne devînt une cause de détérioration des manchons. Aussi s'est-on décidé à continuer l'usage du gaz riche. Les essais avaient donné du reste de très bons résultats, la durée moyenne des manchons était de cinquante jours.

Aussi a-t-on définitivement adopté ce système d'éclairage, après quelques modifications de détail : la pression du gaz a été portée à 150 millimètres, ce qui permet d'obtenir environ 2 carcels avec une consommation horaire de 15 litres de gaz riche ou de 35 litres de gaz de houille (mesurés à la pression atmosphérique). Le brûleur est un bec Bunsen de forme cintrée. Il est muni à sa partie supérieure d'une petite galerie destinée à soutenir momentanément le manchon, en cas de rupture au point d'attache. Le manchon lui-même est porté par une seule potence. Il a une forme conique étudiée spécialement en vue d'obtenir le maximum de lumière dans les conditions adoptées (fig. 255).

Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques des différents systèmes d'éclairage appliqués ou à l'essai actuellement sur le réseau de l'Est :

| MODES D'ÉCLAIRAGE essayés sur le réseau de la Compagnie de l'Est. | | CONSOMMATION par heure. | POUVOIR ÉCLAIRANT en carcels. |
|---|---|---|---|
| Lampe à huile de colza, système français | | 17 grammes. | 0,35 |
| Gaz riche sans récupération | | 25 litres. | 0,60 |
| — avec — | | 25 — | 0,96 |
| — avec manchon à incandescence | | 15 — | 2,00 |
| Gaz de houille comprimé avec manchon à incandescence. | | 35 — | 1,80 |
| Électricité (avec batterie d'accumulateurs) | 1re cl. | 36 watts. | 1,25 |
| | 2e cl. | 36 — | 1,25 |
| — (système auto-régénérateur Vicarino). | 1re cl. | 48 — | 1,66 |
| | 2e cl. | 36 — | 1,25 |

Ajoutons que les gares terminus sont approvisionnées en manchons, qu'on leur expédie dans des boîtes de forme spéciale, où ils sont complètement à l'abri des chocs et des vibrations.

La Compagnie de l'Ouest a, elle aussi, étudié l'application de l'incandescence à l'éclairage de ses wagons. Mais elle est arrivée, en combinant les deux systèmes d'incandescence et de récupération de la chaleur, à une solution

plus avantageuse puisque, avec la même consommation de gaz riche que la Compagnie de l'Est, 15 litres à l'heure, elle obtient un pouvoir éclairant de 3 carcels. Le manchon, au lieu d'être un cône vertical, a la forme d'une demi-sphère dont la convexité est tournée vers le bas. De cette façon, on utilise bien mieux les rayons lumineux émis par le corps incandescent. De plus, les produits de la combustion sont employés à réchauffer l'air qui doit servir à alimenter la flamme.

## Acétylène.

La question de l'éclairage à l'acétylène se rattache théoriquement à celle de la préparation et aux propriétés des carbures métalliques et pratiquement à celle du seul carbure de calcium. Comme ce carbure a été décrit dans une autre partie de cet ouvrage, je ne reviendrai pas sur la manière de l'obtenir, et pour la question historique je renverrai le lecteur aux mémoires originaux et aux périodiques où il est aisé de trouver les documents suffisants sur ce composé (1).

On sait que la réaction qui donne naissance à l'acétylène est la suivante :

$$CaC^2 + 2H^2O = Ca(OH)^2 + C^2H^2$$

par laquelle on voit que 1 kilogramme de carbure de calcium décompose 562 grammes d'eau pour donner 406 grammes d'acétylène ou 340 litres de gaz sec à 0° et sous 760 millimètres.

Il y a dans cette préparation certaines précautions à prendre. La première est d'éviter l'élévation de la température qui peut atteindre 400° et qui ne doit pas dépasser 50° pour un bon fonctionnement. On sait en effet que, sous l'action de la chaleur, l'acétylène se polymérise en donnant du benzène (Berthelot). Cela a l'inconvenient de donner à l'acétylène une flamme fuligineuse. Cette polymérisation a été observée par M. Bullier avec de l'acétylène brûlant dans un bec en stéatite qui s'échauffait.

Il faut éviter les impuretés dans le carbure de calcium pouvant donner avec l'eau des gaz qui nuiraient à la qualité du gaz obtenu. Ainsi le sulfure d'aluminium donne de l'hydrogène sulfuré, le phosphure de calcium se décompose par l'eau en produisant de l'hydrogène phosphoré gazeux, et les azotures métalliques en mettant de l'ammoniaque en liberté. Il peut aussi se produire un peu d'hydrogène par l'action de petites quantités de calcium métallique sur l'eau.

D'autres produits étrangers au carbure de calcium ont moins d'inconvénients, ce sont ceux qui ne sont pas altérés par l'eau non acidulée. Tels sont le siliciure de carbone, le siliciure de fer, le sulfure de calcium provenant des métaux fondus des mâchoires qui serrent les électrodes.

C'est pourquoi il est important d'avoir un carbure de calcium pur et cristal-

(1) H. Moissan, *C. R.*, séances du 12 décembre 1892, du 5 mars 1894 et du 3 octobre 1898. — Morris W. Travers, *Proc. chem. Soc.*, 1893. — R. T. Plimpton et Travers, *Chem. Soc.*, t. LXV, p. 264. — G. Pélissier, *L'éclairage à l'acétylène*, Paris, 1897. — Julien Lefèvre, *Carbure de calcium et acétylène*, Paris, 1898. — F. Dommer, *L'incandescence par le gaz et le pétrole*. — E. Hubon, *L'acétylène et ses applications*. — H. Moissan, *Le four électrique*, Paris, 1897. — Revue de l'Acétylène et des industries qui s'y rattachent, dans la *Revue de chimie pure et appliquée*, Paris, 1899. — Wilson, Brevet américain n° 492377, 21 février 1893 (au sujet de la préparation des alliages d'aluminium indique la formation d'un carbure de calcium sans donner d'analyses). — Bullier, Brevet français du 9 février 1894.

lisé capable de donner un gaz acétylène titrant 99,5-99,6 de gaz chimiquement pur, et cela explique pourquoi cette industrie n'a pu prendre de développement qu'après les découvertes de M. Moissan faites au moyen du four électrique et lorsque M. Bullier eut donné un procédé industriel permettant d'obtenir ce résultat.

Pour purifier le gaz, on peut lui faire traverser, comme dans le procédé Bon, une colonne contenant du sulfate de cuivre qui arrête l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène arsénié, et une colonne de chlorure de calcium qui fixe l'eau.

Le sulfate de cuivre est employé sous la forme d'une solution de ce sulfate dont on a imprégné de la pierre ponce.

Le procédé de M. Ullmann, de Genève, consiste à oxyder les impuretés par une solution d'acide chromique.

G.-F. Jaubert, à qui j'emprunte beaucoup de considérations et de documents, a pris un brevet en France (n° 28346) pour oxyder les gaz hydrogène phosphoré et hydrogène sulfuré par le peroxyde de sodium.

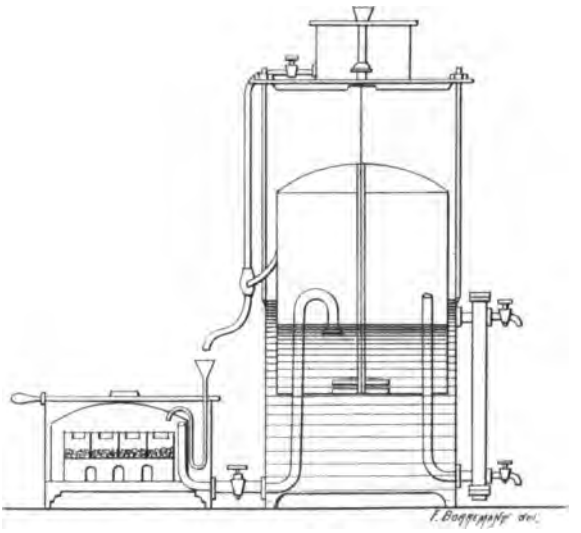


Fig. 256. — Coupe du générateur à acétylène, système Bon (d'après Jaubert, *Dict. de Würtz*, 2e suppl.).

Les appareils qui servent à la préparation de l'acétylène sont différents selon qu'on se propose d'obtenir le gaz sous une pression voisine de la pression atmosphérique ou sous une forte pression, ou enfin en dissolution.

Pour avoir le gaz sous une pression peu supérieure à celle de l'air ambiant, on peut prendre l'appareil Bon. Il consiste en un bâti contenant à sa partie inférieure une cuve à eau dans laquelle plonge une cloche à gaz guidée par des montants qui supportent un réservoir d'eau. La cuve à eau communique par une tubulure avec une caisse contenant des compartiments remplis de carbure de calcium (fig. 256).

Le réservoir placé en haut du bâti peut laisser s'écouler l'eau qu'il contient dans la caisse à carbure de calcium au moyen d'un tuyau dont le robinet est mû par la cloche à gaz. Il en résulte que lorsque la cloche s'abaisse en se vidant elle ouvre ce robinet qui permet alors à l'eau du réservoir de s'écouler dans la caisse à carbure de calcium. Il en résulte un dégagement d'acétylène qui, arrivant sous la cloche, la soulève. Le mouvement ascendant de celle-ci ferme alors le robinet qui permettrait à l'eau du réservoir de couler dans la caisse à carbure et la production d'acétylène s'arrête. On voit qu'on réalise ainsi un dégagement automatique.

Pour obtenir l'acétylène sous pression et même liquide, on peut recueillir le gaz produit par un appareil comme celui que je viens de décrire et le comprimer à l'aide d'une pompe dans des réservoirs résistants. C'est ce que faisait R. Pictet. MM. Dickerson et Suckert (fig. 257) préfèrent liquéfier l'acétylène sous l'action de sa propre pression. Leur appareil se compose de deux caisses en fer forgé contenant le carbure de calcium. On se sert de deux caisses pour opérer d'une manière continue en chargeant une caisse lorsque l'autre travaille. Ces caisses A et A' sont immergées dans des bâches où circule de l'eau de manière à

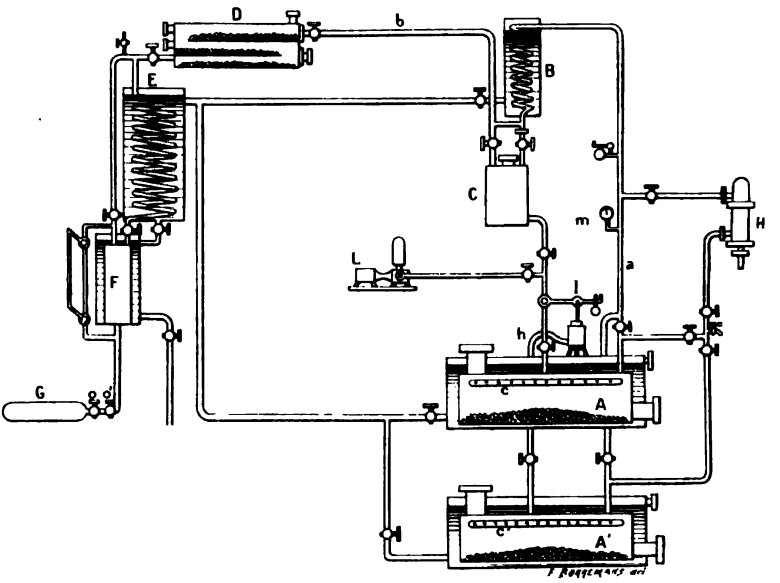



Fig. 257. — Appareil Dickerson et Suckert pour la fabrication industrielle de l'acétylène liquide (d'après Jaubert, *Dict. de Würtz*, 2e suppl.).

être refroidies. A l'intérieur de ces caisses et au-dessus du carbure de calcium se trouve une rampe percée de trous par lesquels s'écoulera, en pluie fine, de l'eau que l'on enverra dans les caisses pour réagir sur le carbure de calcium qu'elles contiennent. L'acétylène dégagé se rend par une tubulure *a* dans un serpentin refroidi où la vapeur d'eau se condense et tombe dans le réservoir C d'où elle est renvoyée aux caisses à carbure. L'acétylène gazeux sort du récipient C, traverse une caisse D contenant du carbure de calcium qui le dessèche complètement, et de là va se liquéfier dans un récipient F après avoir traversé le serpentin refroidi E.

On peut, lorsque l'appareil a été bien purgé d'air et que l'acétylène commence à se condenser, adapter des bonbonnes métalliques G qui reçoivent le gaz liquéfié.

L'acétylène est liquide à 0° sous la pression $26^{atm},05$ et à 20° sous la pression $42^{atm},8$.

Son point critique correspond à la température de 37° et à la pression de 68 atmosphères.

Le pouvoir éclairant de l'acétylène est 23 fois supérieur, à volumes de gaz dépensés égaux, à celui du gaz d'éclairage.

Les inconvénients de l'emploi du gaz condensé sont la difficulté d'éviter les explosions, faute d'un bon régulateur de pression, car la décomposition provoquée en un point de ce gaz endothermique se propage dans toute la masse lorsque la pression du gaz est supérieure à 2 atmosphères.

De plus, l'acétylène forme avec les métaux des acétylures détonants. L'acétylure de cuivre paraît être dans ce cas.

La facilité avec laquelle l'acétylène se dissout dans certains liquides a fait que l'on a pensé à l'employer en dissolution.

C'est le procédé de MM. Claude et Hess breveté par eux pour livrer l'acétylène en dissolution dans l'acétone. Ils ont montré, en effet, que l'acétone pouvait dissoudre 100 fois son volume d'acétylène à 15° sous une pression inférieure à 10 kilogrammes, et que, à cette pression, une décomposition provoquée dans l'atmosphère d'acétylène surmontant la dissolution de ce gaz dans l'acétone ne se propageait pas dans la solution.

Le transport de ce gaz était donc rendu beaucoup moins dangereux. Seulement, il ne faudrait pas accroître davantage la pression dans le but de dissoudre plus d'acétylène dans le même volume d'acétone, parce que l'on retomberait dans les mêmes inconvénients de l'acétylène comprimé au point de vue du danger d'explosion.

M. Maquenne (*Rev. gén. de chimie*, 1, 223, 1899) a fort bien exposé les causes qui ont empêché l'acétylène de prendre dans l'industrie la place que devrait lui donner la simplicité de sa préparation. C'est parce que la plupart de ses transformations sont limitées par les réactions inverses ou ses tendances à la polymérisation ; de plus, presque tous les corps qui en dérivent n'ont qu'une valeur commerciale assez faible. On l'a employé à l'éclairage des wagons et des tramways, à la carburation du gaz d'éclairage et à l'éclairage du phare de Chassiron.

**Incandescence par l'acétylène appliquée à l'éclairage des phares** (1). — Pour obtenir le maximum de puissance d'un phare il faut que la source lumineuse employée ait le plus grand éclat possible. Or, après l'arc électrique, la source lumineuse qui possède le plus vif éclat est le manchon à incandescence par le gaz. Aussi son emploi est-il tout indiqué quand on ne veut pas ou quand on ne peut pas se servir du courant électrique. Mais ce procédé est peu pratique quand on ne dispose pas d'une usine à gaz à proximité, et il est coûteux d'en construire une pour l'usage d'un seul phare. Il était plus simple de s'adresser à l'acétylène dont la production est facile et qui donne une belle lumière. Aussi M. de Joly, ingénieur en chef des ponts et chaussées, attaché au service des phares, a-t-il fait essayer cette combinaison à Chassiron, au phare qui se trouve à l'extrémité nord de l'île d'Oléron. On trouve, dans la savante étude que M. de Joly a publiée dans les *Annales des ponts et chaussées*, des renseignements et des dessins que nous allons rapidement mettre sous les yeux de nos lecteurs. Les essais et travaux ont été faits avec le concours de MM. Meurs et Dabe.

(1) C. Chabrié, *La Science au XX^e siècle*, janvier 1903.

L'appareil générateur d'acétylène (fig. 258, 259, 260 et 261) a été construit par M. Luchaire. On a renoncé à la chute automatique du carbure dans l'eau qui peut dans certains cas produire un excès de pression. Le carbure est introduit, au fur et à mesure des besoins, par des entonnoirs placés sur un conduit d'alimentation en tôle, d'où il tombe dans un récipient cylindrique de $1^m,50$ de hauteur et de $0^m,70$ de diamètre, et contenant de l'eau. Le gaz qui se dégage est lavé sur du coke humide, séché sur du chlorure de calcium puis recueilli dans un gazomètre, où il reçoit une pression de $1^m,25$ d'eau nécessaire au fonctionnement des brûleurs. Cette pression assez forte est nécessitée par la grande rapidité de combustion de l'acétylène, qui tend à produire sans cesse des rentrées de flammes et des explosions dans le brûleur. Aussi celui-ci est-il disposé tout spécialement.

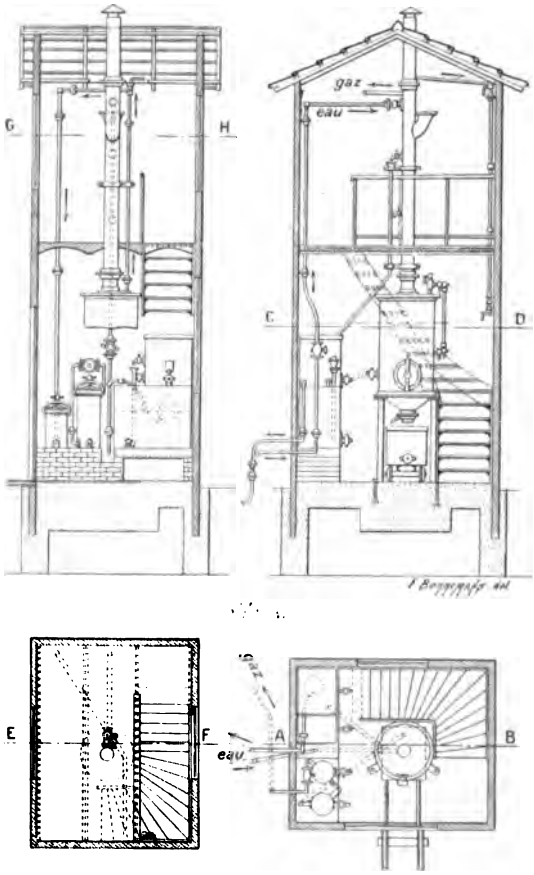



Fig. 258, 259, 260 et 261. — Phare de Chassiron. Usine à gaz acétylène (Échelle = 1/64).

Le gaz mélangé d'air est envoyé dans 37 tubes très fins effilés à leur partie supérieure où se produit la flamme.

Au-dessous de ces tubes se trouve une toile métallique épaisse, destinée à arrêter la flamme au cas où le brûleur voudrait *brûler en dedans*.

Les résultats obtenus sous des pressions élevées ont été décrits par M. Ribière, ingénieur en chef des ponts et chaussées, dans un mémoire publié aux *Annales des ponts et chaussées*.

Le manchon incandescent a 55 millimètres de diamètre, et donne un éclat de 5 à 6 carcels, avec une consommation de $2^{lit},5$ d'acétylène par carcel; on a une lumière deux fois plus intense qu'en employant le gaz d'huile.

Une difficulté réside dans les nombreuses impuretés que renferme l'acétylène, notamment l'hydrogène phosphoré, et qui sont une cause de rapide détérioration des manchons.

On est donc obligé de faire subir au gaz une épuration chimique. La matière oxydante choisie à cet effet est désignée dans le commerce sous le nom

d'hératrol. Elle est à base d'acide chromique, par conséquent assez coûteuse. On la dispose en couches minces dans une série de paniers que le gaz traverse au sortir du gazomètre, avant de se rendre au brûleur.

La fabrication de l'acétylène pour le service du phare se fait pendant la journée. Le gardien introduit dans l'entonnoir de la manche d'alimentation, de 5 minutes en 5 minutes, des charges de 1 kilogramme environ de carbure humecté de pétrole, jusqu'à ce que les gazomètres soient entièrement remplis. Cette manœuvre ne dure que deux heures et demie pendant l'hiver, et n'exige pas plus de 30 kilogrammes de carbure. Durant l'été, ces chiffres sont réduits de moitié.

L'éclairage par l'acétylène est employé à Chassiron depuis le 15 novembre 1902. Depuis lors, son fonctionnement n'a rien laissé à désirer. Mais les frais d'exploitation ne sont-ils pas hors de proportion avec les avantages de ce système? C'est ce qu'il est permis de se demander. Si l'on parvenait à les rendre moins élevés, il est certain que ce mode d'éclairage serait appelé à prendre une assez grande extension.

On s'est servi de l'acétylène pour carburer le fer, car le fer sous la forme de plaque, chauffé dans un courant d'acétylène, se transforme en acier dur sans que l'on ait à redouter la formation de soufflures (Otto N. Witt, de Berlin).

M. L.-M. Bullier, en remplaçant l'eau par un chlorure de plomb, a pensé doter la métallurgie d'une nouvelle méthode. La réaction est la suivante :

$$PbCl^2 + C\,Ca = C^2 + CaCl^2 + Pb.$$

Ce procédé ingénieux a donné des résultats encourageants.

MM. Badley et Jacobs (*Rev. gén. de chim.*) ont breveté un procédé de préparation du peroxyde de sodium fondé sur la réaction du carbure de calcium sur la soude. M. Hubou, en décomposant l'acétylène par un détonateur, a obtenu un noir de fumée de bonne qualité qui est l'un des produits intéressants que peut donner l'acétylène.

M. Maquenne (*Bull. Soc. chim.* (3), 7, 777, 1892) a obtenu le diiodoforme $C^2I^4$ en traitant l'acétylène par un excès d'alcali en présence d'iode en solution benzénique.

Ce corps est intéressant parce qu'il possède toutes les qualités antiseptiques particulières à l'iodoforme sans avoir son odeur désagréable et sa volatilité. Le point de fusion élevée (192°,5) et la faible solubilité du diiodoforme dans les réactifs usuels lui assurent une supériorité sur l'iodoforme dans les usages médicaux.

## COMPOSÉS AMMONIACAUX

### Les sources de l'ammoniaque.

On trouve dans les fosses de vidange une matière contenant en moyenne 4 kilogrammes d'ammoniaque par mètre cube (pouvant fournir à peu près

15 kilogrammes de sulfate) et souvent beaucoup moins lorsque les fosses ne sont pas étanches.

Une autre source d'ammoniaque est fournie par les opérations dans lesquelles on distille ou on brûle de la houille. C'est dire que les eaux de lavage du gaz d'éclairage (épuration physique) et les caisses d'épuration chimique de ce gaz lorsque les appareils de lavage n'ont pas été assez actifs en contiennent.

Les composés ammoniacaux ainsi recueillis sont surtout du carbonate d'ammoniaque, mais ils renferment du sulfhydrate et du sulfocyanure d'ammoniaque.

Les rapports relatifs des quantités de tous ces composés sont variables avec la quantité des houilles dont ils proviennent.

La quantité d'ammoniaque des eaux d'épuration du gaz se calcule en admettant que $0^{gr},700$ de gaz ammoniaque dissous dans 1 mètre cube d'eau lui donne une densité correspondant à 1° Baumé. Or, ces eaux marquent de 2° à 9° Baumé selon la nature des appareils laveurs et la température le maximum correspondant à l'hiver).

Si l'on ajoute de la chaux à la houille distillée on obtient 20 p. 100 de plus d'ammoniaque (Cooper, 1882), mais on diminue le pouvoir éclairant des gaz.

Lorsque, au lieu de distiller de la houille pour obtenir du gaz, on fait surtout l'opération en vue du coke, les appareils de condensation sont différents, mais le principe est le même. Toutefois, au lieu de dissoudre simplement les composés ammoniacaux dans de l'eau, on adapte à la suite des fours à coke des appareils renfermant de l'acide sulfurique dilué que les gaz doivent traverser. On obtient ainsi tout de suite le sulfate d'ammoniaque en dissolution. Les gaz qui ont traversé la solution d'acide sulfurique font retour au four de distillation dans lequel ils sont brûlés avec de l'air chaud des récupérateurs. Ils concourent donc à l'opération de la distillation de la houille.

On peut munir également les hauts fourneaux d'appareils de condensation pour l'ammoniaque (W. Free). Il ne semble pas que cela soit toujours avantageux.

Si l'on peut, dans les gazogènes, ne pas atteindre la température de 300° environ à laquelle l'azote de la houille se dégage à l'état d'azote libre en présence de la vapeur d'eau, on peut produire de l'ammoniaque que les appareils dus à Mond, à Bourgeois et à Lencauchez permettent de recueillir d'abord en solution aqueuse, puis en combinaison avec l'acide sulfurique dilué.

La distillation de la tourbe fournit aussi de l'ammoniaque, et si la distillation est conduite avec méthode, on atteint 38 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque par tonne de tourbe sèche (chauffage électrique de Roux).

La distillation des os donne $1^{kg},5$ d'ammoniaque pour 100 kilogrammes d'os, soit 6 kilogrammes de sulfate environ.

Les vinasses de la distillerie de betteraves chauffées en vase clos fournissent aussi des sels ammoniacaux (C. Vincent).

L'industrie emploie le sulfate, le chlorhydrate, le nitrate, l'alcali volatil et l'ammoniac liquéfié.

Comme le chlorhydrate et le nitrate se préparent surtout en saturant par l'acide correspondant une solution ammoniacale aqueuse et que l'alcali volatil

ou ammoniaque pure s'obtient en partant du sulfate d'ammoniaque, il en résulte qu'il est nécessaire de savoir préparer le sulfate d'ammoniaque et les eaux ammoniacales concentrées au moyen des matières premières industrielles ci-dessus mentionnées pour être en mesure de livrer au commerce les produits ammoniacaux dont il a besoin.

**Sulfate d'ammoniaque.** — Qu'il s'agisse d'utiliser les matières de vidange employées sans décantation complète (procédé Lencauchez modifié et procédé Mallet) ou bien les eaux vannes obtenues par la décantation de ces matières (au moyen du repos ou de la précipitation par la chaux, ou par les sels de

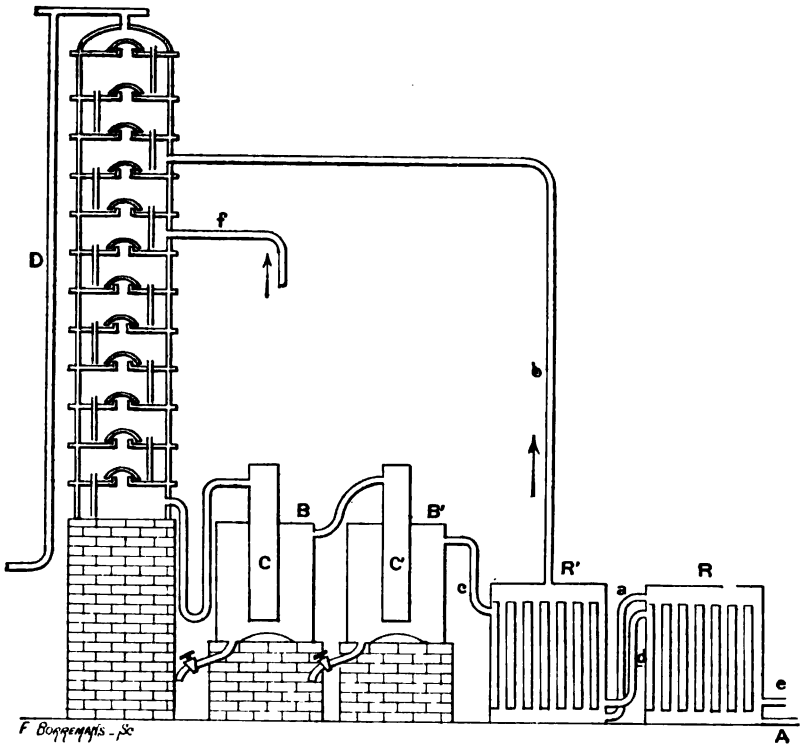



Fig. 262. — Schéma de la colonne Lair (d'après Lindet, *Traité de chimie minérale*, de M. H. Moissan).

chaux, d'alumine ou de fer), le procédé reste toujours le même. Il est encore à peu près le même lorsque l'on emploie les eaux de condensation du gaz.

Dans tous les cas les liquides ammoniacaux sont amenés vers le tiers supérieur d'une colonne à distiller à plateaux chauffée, et tandis que le liquide descend en cascade vers le bas de la colonne, ses éléments volatils, l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, se dégagent vers la partie supérieure de l'appareil.

Afin d'éviter que le liquide entraîne à l'état de dissolution de l'ammoniaque, il reçoit vers le milieu de la colonne une addition d'un lait de chaux.

Les eaux débarrassées de leur ammoniaque sortent chaudes en bas de la colonne. Elles circulent dans des débourbeurs auxquels elles abandonnent

les matières en suspension et elles circulent ensuite dans des caisses traversées par des conduites dans lesquelles passent les eaux ammoniacales avant d'être introduites dans la colonne à distillation (fig. 262). De cette manière, il y a récupération de la chaleur emportée de la colonne par les eaux qui ont été soumises à la distillation.

Dans le cas où l'on envoie à la colonne non pas des eaux ammoniacales claires, mais le tout-venant des fosses de vidange simplement passé à travers une grille de fer, il est nécessaire que les plateaux de la colonne à distiller soient munis d'agitateurs (appareil Mallet). La colonne Lair convient bien au traitement des eaux vannes.

L'ammoniac gazeux et son carbonate qui sortent de l'appareil rencontrent dans des caisses de plomb de l'acide sulfurique et s'y combinent ; on laisse cristalliser et on sépare l'eau mère des cristaux de sulfate au moyen d'une turbine.

Dans l'usine Solvay où l'on fabrique l'ammoniaque pour en faire du carbonate pur, on introduit non pas de la chaux, mais de la soude dans l'appareil distillatoire. Les sulfocyanures d'ammonium sont mieux décomposés mais l'opération est plus onéreuse.

**Préparation des eaux ammoniacales.** — Il y a intérêt dans l'industrie de la soude à l'ammoniaque à obtenir des dissolutions d'ammoniaque concentrées. Or le carbonate d'ammoniaque étant beaucoup moins soluble que l'ammoniaque caustique, il y a lieu de caustifier les eaux.

Pour cela on se fonde sur la propriété du carbonate et même du sulfhydrate d'ammoniaque, de se dissocier sous l'influence de la chaleur (80° environ) de telle manière que leur solution chauffée laisse l'acide se dégager en conservant la majeure partie de son gaz ammoniac en dissolution.

D'ailleurs, la solution ainsi caustifiée chauffée à une température un peu plus élevée dégage son gaz ammoniac qui peut être absorbé de nouveau par l'eau froide et fournir aussi une solution aussi concentrée qu'on le désire.

Les appareils où cette dissociation des sels ammonicaux et cette concentration de l'ammoniaque caustique sont obtenus sont ceux de Solvay et ceux de P. Mallet et Pagniez.

Celui de Solvay est alimenté par les eaux ammoniacales de la houille ; celui de Mallet traite aussi les matières de vidange tout-venant. Aussi, ce dernier est-il plus compliqué. Au point de vue du principe, ils sont formés, comme l'appareil Lair, d'une colonne à plateaux, mais la complexité des organes de la colonne est difficile à représenter par une figure simple. Celles que l'on trouve dans les brochures relatives à ces brevets me paraissent peu satisfaisantes.

**Alcali volatil et ammoniac liquéfié.** — Si l'on traite le sulfate d'ammoniaque par la chaux, on met le gaz en liberté. Si on le lave avec de l'huile qui retient les hydrocarbures et les bases pyridiques et si on le fait passer à travers deux colonnes de noir animal, puis dans deux flacons laveurs refroidis, on obtient le gaz dissous ou alcali volatil.

Si on veut avoir le gaz liquéfié on le purifie par les mêmes moyens, mais avec un soin plus grand encore (on le lave à la soude) puis on le comprime à

20 ou 30 kilogr. dans des bouteilles en acier forgé essayées à 100 kilogr. par centimètre carré.

**Autres composés de l'ammoniaque.** — Le chlorhydrate d'ammoniaque peut être préparé par double décomposition entre le carbonate d'ammoniaque et le chlorure de calcium, ou entre le sulfate d'ammoniaque et le chlorure de sodium, mais on préfère ordinairement traiter une solution ammoniacale par l'acide chlorhydrique.

L'opération se fait dans un récipient en plomb en faisant agir les solutions à mélanger par petites portions et de telle manière que l'acide soit en léger excès.

On fait cristalliser, on turbine, on coule le sel ammoniac en pains. Il sert alors à la teinture et à l'impression. Quelquefois on le sublime sous pression dans des vases de fer ou de grès. On l'emploie alors pour les piles.

Le nitrate d'ammonium est préparé de la même manière et sert dans la pyrotechnie.

Ce sont les seuls sels fabriqués en grand dans l'industrie (1).

(1) Voir LINDET, *Traité de chimie minerale* de MOISSAN, t. III, p. 259-275.

# INDUSTRIES FONDÉES SUR LA SAPONIFICATION DES CORPS GRAS

## SAVONNERIE

C'est en 1812 que Chevreul montra que les corps gras naturels se composent de principes immédiats : oléine, margarine et stéarine et ne sont pas des principes ne différant que par des propriétés physiques, comme on le pensait avant lui. Plus tard, il fit voir que les graisses se divisent sous l'influence des alcalis en *glycérine*, produit neutre, soluble dans l'eau, faisant fonction de base, et en acides gras, oléique, margarique, stéarique qui se sont unis à l'alcali et ont donné des sels correspondants appelés des savons.

Les produits industriels sont :

Les *savons mous* à base de *potasse*, dans lesquels la glycérine reste incorporée aux savons.

Les *savons durs* à base de *soude*, dans lesquels la glycérine est presque toujours éliminée.

Ces différences ont été expliquées par Chevreul : la potasse donne une gelée avec les matières grasses par suite de la formation d'oléate très mou et de l'hygroscopicité de la potasse, tandis que l'oléate de soude est moins mou que l'oléate de potasse et que la soude est moins hygrométrique que la potasse. Le savon de soude est d'autant plus dur qu'il contient moins d'oléate.

Le rôle des acides gras dans les savons est double, car ils servent : 1° à atténuer la causticité des alcalis et à les rendre maniables ; 2° à préserver les alcalis de la transformation en carbonates.

On évalue industriellement la richesse d'un savon à la proportion des corps gras qui ont été employés à sa fabrication, et non pas à celle de corps gras trouvée en en faisant l'analyse.

La composition centésimale (1) des *savons durs* varie entre les limites suivantes :

| | |
|---|---|
| Acides gras | 30,00 à 65,52 |
| Alcali | 4,50 à 10,00 |
| Eau + sels neutres | 23,50 à 45,20 |

(1) Voir Morides, *Manuel de Savonnerie*, Paris, Béranger.

Pour les *savons mous* :

| | |
|---|---|
| Acides gras | 36,00 à 44,00 |
| Alcali | 6,43 à 9,50 |
| Eau + glycérine + sels | 46,50 à 57,00 |

L'opération par laquelle on transforme les corps gras en savons, s'appelle la *saponification.*

M. Berthelot ayant démontré que la glycérine est un alcool triatomique, les corps gras sont par suite, suivant lui, des tri-oléates, stéarates et margarates de glycérine.

L'équation de saponification est alors, dans le cas de la stéarine :

$$\begin{array}{l} CH^2.O(C^{18}H^{35}O) \\ CH.O(C^{18}H^{35}O) \\ CH^2.O(C^{18}H^{35}O) \end{array} + 3\,NaOH = \begin{array}{l} CH^2OH \\ CH.OH \\ CH^2OH \end{array} + 3\,C^{18}H^{35}NaO^2$$

Tristéarate de glycérine. — Glycérine. — Stéarate de sodium (savon).

Ceci se fait en plusieurs opérations, au moins deux, qui sont : l'*empâtage* et la *cuisson.*

Pour les savons suivant le mode marseillais, l'*empâtage* est suivi du *relargage*, et la cuisson du *madrage* ou *liquidation.*

Pour les savons mous, l'*empâtage* est suivi de la *clarification.*

Les quantités de soude employées pour saponifier 100 parties de corps gras sont pour la soude NaOH à l'état solide environ 13,60 à 17,50 et, pour la potasse solide KOH, 19,30 à 23,30.

**Empâtage.** — C'est l'opération qui consiste à combiner l'alcali à l'acide gras.

Ceci présente quelques difficultés. Il faut que la densité de la lessive et que la quantité d'alcali fournie en un temps donné soient telles que le savon ne puisse ni se dissoudre ni former des grains trop durs. Avec trop d'eau, le savon se dissoudrait, puis tout se prendrait en masse et le savon brûlerait au fond de la chaudière.

Avec trop d'alcali, le corps gras et la lessive n'arrivent pas bien au contact et il faudrait prolonger la chauffe et le brassage, d'où résulteraient des frais inutiles.

L'empâtage a été ainsi expliqué :

1° D'après Dumas, l'empâtage consiste à former une émulsion avec les lessives ne marquant pas plus de 11° Baumé et à préparer ainsi la masse à recevoir des lessives plus fortes qui agiront chimiquement;

2° D'après Bignon, lorsqu'on verse l'huile dans la lessive, les gouttes d'huile donnent à leur surface un savon qui, étant intermédiaire comme densité entre la lessive et l'huile, protège l'huile qu'il entoure de l'action de la lessive. Le brassage alors intervient pour donner une émulsion qui multiplie les gouttes d'huile qui pourront alors se saponifier par contact avec la lessive (Pelouze).

L'eau sert d'une part à la constitution du savon, d'autre part à l'émulsion : enfin, elle s'évapore en partie. La pâte touche le fond quand *toute* l'eau a été employée par l'émulsion et le savon.

**Relargage.** — C'est une opération spéciale aux savons marseillais. Elle a pour but de mieux préparer le savon qui a subi l'empâtage à recevoir le complément d'alcali. Pour cela on traite la masse par des lessives faibles contenant du chlorure de sodium qui sépare le savon rendu insoluble de ses dissolutions alcalines faibles. Cette opération sépare la glycérine du savon. Dans les savons non relargués il reste de la glycérine avec de l'eau dans le savon.

**Cuisson.** — On traite la pâte du savon (résultant de l'empâtage) par des lessives salées qui apportent le complément d'alcali nécessaire et le sel capable de donner des précipitations successives. La coction sert donc à *terminer la saponification* et à chasser l'excès d'eau inutile pour la constitution du savon.

**Madrage ou liquidation.** — Le madrage a lieu pour les savons marbrés; la liquidation, pour les savons blancs.

Le madrage se fait en jetant dans la chaudière des savons d'alumine et de fer colorés afin de donner des veines au savon. Il faut que la densité du liquide ne soit pas trop faible, car la pâte ne retiendrait pas les savons qui donnent la marbrure; il ne faut pas qu'elle soit trop forte, parce que la dissémination ne se ferait pas.

La liquidation est compliquée. Elle a pour but de rendre la pâte blanche en donnant naissance à deux savons (par l'action de lessives faibles et de la chaleur sur le premier savon après cuisson) : le premier savon, le plus soluble, se dissout en donnant une solution *colorée* qui tombe au fond, entraînant les impuretés; le second savon, insoluble, blanc, vient surnager. C'est le *savon épuré*.

## Généralités sur le savon.

**Rendement.** — Il dépend de la nature des corps gras, du degré des lessives, de la conduite des opérations. En général, les acides gras du suif et de l'huile d'olive exigent plus d'alcali que ceux de l'huile de lin ou analogues. Si l'alcali a manqué, le rendement sera trop petit ; s'il a été en excès, le rendement sera grand, mais la qualité mauvaise. Pour calculer le *rendement*, il faut savoir qu'on appelle *rendement* la *quantité* de savon qui a été obtenue avec 100 kilogrammes d'acides gras. Si notre savon contient 64 p. 100 d'acides gras, on aura :

$$\frac{\text{Rendement } (x)}{100^{k} \text{ acide gras}} = \frac{100^{k} \text{ savon}}{64^{k} \text{ d'acide gras}}, \text{ d'où } x : \frac{100 \times 100}{64} = 156$$

Si on veut savoir la quantité de *corps gras* (glycérides) qui correspond à 100 kilogrammes de savon, il faut ajouter à 64 kilogrammes d'acides gras le poids de glycérine correspondant, soit 10 p. 100 de 64 kilogrammes, ou $6^{k},4$. La quantité de glycérides sera 70,40.

**Poids spécifique.** — Il ne dépend que de la cuisson et du degré de porosité du savon, le compact étant le plus dense. Pour un savon ne renfermant que les quantités d'alcali et d'eau nécessaires, la nature des graisses employées n'a donc pas d'influence sur la densité.

Le poids spécifique varie de 1,027 à 1,100.

**Déchet.** — A l'air, le savon se dessèche ou s'hydrate selon l'humidité ; dans la solution de sel marin il ne perd pas de poids. Exposé longtemps à l'air, il perd généralement de poids. Cela nous amène à parler de l'action de l'eau.

**Action de l'eau.** — Chevreul a vu que les savons neutres traités par 12000 à 15000 parties d'eau se scindent en un savon acide insoluble et en une solution renfermant environ la moitié de l'alcali contenu dans le savon neutre. De très faibles quantités d'acides gras se retrouvent dans la solution.

M. Fricke, pour étudier (à Brunswick) la partie soluble et la partie insoluble sans avoir besoin de filtrer (ce qui est difficile), soutient le savon dans l'eau par une petite cage en fer qui laisse passer l'eau et permet de retirer la *partie insoluble*.

M. *Rotondi* a aussi étudié l'action de l'eau; il a trouvé qu'elle donne des *savons acides insolubles* et des savons basiques *solubles* qui ne sont pas un mélange de savon neutre et d'alcali, car le sel ne le précipite pas complètement.

Les savons basiques émulsionnent *les graisses* mais ne s'y combinent pas, car les constituants peuvent être retrouvés. L'acide carbonique rend les savons basiques insolubles sans les décomposer.

Les bons savons doivent se dissoudre complètement dans l'eau bouillante et l'alcool ; mais par *refroidissement* la transparence disparaît. Il faut éviter les eaux calcaires et magnésiennes.

**Action des dissolutions salines.** — Le savon de soude est insoluble dans les dissolutions de chlorure de sodium et moins nettement dans celles des chlorures de potassium, d'ammoniaque, dans celles des carbonates de potasse ou de soude ou des alcalis caustiques.

Un *savon de potasse* est décomposé par les sels de soude en sel de potasse et savon *de soude dur*. Cette propriété a été utilisée autrefois pour faire des savons de soude.

**Effets du savon.** — *Berzélius* a dit: 1° Le savon se décompose dans les solutions étendues et son alcali est mis en liberté; 2° une solution de savon peut absorber les graisses en s'émulsionnant.

D'où le double rôle du savon.

*Chevreul* concluait de même, mais en admettant que l'alcali mis en liberté donnait avec les poussières des combinaisons qui s'unissaient à la partie insoluble des savons laquelle agissait alors pour emprisonner ces substances et empêcher leur adhérence à l'étoffe nettoyée.

*Bussy* pensait que l'action de l'alcali n'est pas la plus importante, mais que l'eau savonneuse divise les souillures des étoffes et les maintient en suspension dans le liquide suffisamment visqueux.

Or, on ne peut remplacer le savon ni par l'alcali lui-même, ni par un liquide visqueux.

*Waren-Delarue* reconnaît au savon le pouvoir spécial de dissoudre ou d'émulsionner des substances insolubles dans l'eau, de même que le borax dissout l'acide urique, que la glycérine dissout les sels de chaux, que la bile

(sorte de savon) dissout la cholestérine. De plus, dit-il, la mousse contribue à l'enlèvement des parties insolubles.

M. *Moride*, à qui j'emprunte beaucoup de documents, estime que le sel basique soluble produit par l'eau sur le savon a le pouvoir de dissoudre les graisses et que la partie insoluble du savon aide à tenir en suspension les impuretés détachées du tissu à nettoyer.

Enfin, la *dissolution* de savon *mouille* presque tous les corps et favorise un contact intime qui aide à détacher les impuretés.

Un savon dur présente sur un savon mou l'avantage qu'il faut le frotter assez longtemps pour en dissoudre la proportion utile à enlever la tache. Avec un savon mou, on peut en dissoudre, sans le vouloir, dix fois plus que la quantité nécessaire.

Mais, pour le rinçage, il faut que le savon qui reste dans le tissu soit assez soluble.

Aussi l'abbé Vassart a dit que, pour le rinçage, il est bon de prendre un savon à l'acide oléique ou à l'huile d'olive avec huile de sésame et d'arachide; les savons qui se rincent mal sont à l'acide stéarique ou au beurre de palme.

Examinons maintenant chacun des composés qui servent à fabriquer les savons.

Commençons par les corps gras. On sait qu'on entend par *corps gras* des principes naturels onctueux au toucher, laissant sur le papier une tache qui le rend diaphane et résiste à la chaleur. Ils sont moins denses que l'eau dans laquelle ils sont insolubles lorsqu'ils ne sont pas saponifiés.

## GÉNÉRALITÉS SUR LES CORPS GRAS

Les corps gras comprennent :

Les *corps gras proprement dits*, les *savons*; les *acides gras libres*, et *certains composés phosphorés*.

Les *corps gras sont : solides* (suifs, graisse du mouton), mi-solides (axonge, graisse du porc, beurre), liquides (huiles, graisse de poisson). Les solides fondent à une température inférieure à 100°, n'ont pas d'odeur ni de saveur avant le rancissement. Ils sont insolubles dans l'eau; avec l'eau albumineuse ils forment des émulsions.

Tous sont solubles dans l'éther, se décomposent vers 300° en donnant de l'acroléine. Le rancissement consiste dans la séparation des acides gras d'avec la glycérine et l'altération de ces produits. On ne sait pas bien s'il tient à une oxydation directe due à l'influence des matières albumineuses ou à une fermentation. L'ozone n'a d'action qu'en présence des alcalis; il se forme des acides formique, propionique, de l'acroléine et de l'acide acrylique; la vapeur d'eau surchauffée et le ferment pancréatique les dédoublent en glycérine et acides gras.

Ces glycérides sont en général formés par trois acides : palmitique, stéarique, oléique. On a donc trouvé surtout les trois glycérides : tristéarine, tripalmitine, trioléine, mais de plus la séroline.

La séroline est une matière grasse cristalline contenue dans le sérum du sang. On connaît encore la myristine, la caproïne, la butyrine, la hyénine.

La formule empirique correspondant en général aux graisses est : $C^{62}H^{98}O^{6}$.

La graisse du cheval est liquide ; celle du tissu adipeux est le plus fluide.

Les graisses se trouvent dans *tous les organes* et tous les liquides de l'organisme, excepté dans l'urine (traces).

*Les corps gras forment 5 p. 100* du *poids du corps* suivant les uns, 2,5 p. 100 suivant les autres. On en trouve dans le tissu adipeux sous-cutané, dans la cavité orbitaire, le pourtour du cœur et des reins.

*État dans l'organisme.* — Les matières grasses n'existent qu'à l'état de suspension ou bien sont enveloppées dans une membrane ténue, et elles sont insolubles lorsqu'elles ne sont pas saponifiées. Si elles le sont, en partie, elles peuvent être dissoutes sous forme de savons alcalins. La graisse existe dans le tissu adipeux emprisonnée dans de grandes cellules contenant des noyaux de $0^{mm},001$ de diamètre dont l'enveloppe mince entoure la graisse.

A la température du corps, ces glycérines du tissu adipeux ont l'aspect huileux.

Quelquefois, la graisse entoure la surface de la cellule sous la forme de cristaux en aiguilles, ou elle existe sous la même forme dans la cellule. On peut l'extraire à l'éther sans dissoudre la membrane enveloppante.

Chez les émaciés et les hydropiques ces cellules contiennent des sérosités mêlées à la graisse.

Les graisses des hommes, des carnivores et des pachydermes renferment surtout de la palmitine, celle des ruminants plutôt la stéarine, celle des poissons l'oléine. Aussi, leur graisse est fluide.

Le jaune d'œuf, le foie, la rate contiennent la graisse enveloppée dans des cellules spéciales ; la lymphe, le sang, le chyle la tiennent en suspension.

A la suite d'affections inflammatoires du foie et de la rate, la graisse peut s'y accumuler au-dedans et en dehors des cellules non graisseuses d'ordinaire, d'où *dégénérescence graisseuse.*

Quelquefois la graisse s'accumule là où il n'y en a pas d'habitude et donne des lipomes.

**Origine des graisses.** — Les corps gras sont introduits à l'état de graisse par les aliments ; mais ceci ne suffirait pas. Donc ils se forment au sein du corps. Comment ? On a émis plusieurs hypothèses :

*Transformation des hydrates de carbone.* — Les raisons sont les suivantes.

1° Chez les herbivores, on a constaté que la matière grasse de leurs aliments ne peut suffire à produire leur graisse et à compenser leurs pertes en excrétions et sécrétions. Or, ces animaux, on le sait, ingèrent beaucoup d'hydrates de carbone.

2° Chez les porcs, les canards, les vaches, Boussingault a vu que le sucre provenant du dédoublement de l'amidon se transforme en graisse quand les principes azotés ingérés sont en quantité suffisante pour former le tissu cellulaire.

3° Les carnivores amaigris peuvent engraisser si on mélange des hydrates de carbone avec leur nourriture.

4° Les aliments amylacés, les boissons chargées de dextrine, telles que la bière, forment les corps gras.

5° Les abeilles nourries uniquement avec du miel fabriquent, en plus de la cire, une substance analogue aux graisses.

6° Si un individu ingère trop d'aliments hydrocarbonés pour sa capacité pulmonaire, il ne peut tout brûler, il engraisse.

7° La fermentation alcoolique du sucre produit : de l'alcool, de l'acide carbonique, de l'acide succinique, et encore de la glycérine et une matière grasse (Pasteur).

*Transformation des albuminoïdes.* — En effet :

1° Le gras de cadavre (97 p. 100 d'acides gras, d'acide palmitique surtout) se substitue aux albuminoïdes après la mort. Virchow trouvait ce fait concluant. — Mais Witherill a dit que cette graisse provient d'une modification de la graisse normale.

2° La dégénérescence graisseuse semble le démontrer, mais il n'y a peut-être qu'hyperproduction de graisse avec disparition concomitante du tissu primitif.

3° Dans les muscles inactifs ou paralysés on voit la graisse augmenter aux dépens, semble-t-il, des éléments fibrillaires.

4° L'augmentation absolue de la graisse du cœur (dégénérescence) peut se produire avec *amaigrissement général.* Cet argument est sujet à des critiques.

5° L'augmentation de la graisse et la diminution des albuminoïdes des œufs d'un gastéropode (*Limnæus stagnalis*) a lieu pendant leur développement (Burdach).

(Cas particulier, mais frappant.)

6° L'augmentation progressive de la graisse et la diminution de la caséine du roquefort ont été observées pendant sa maturation.

7° L'augmentation de la matière grasse du lait des vaches nourries avec des albuminoïdes a été constatée.

8° L'azote de la viande ingérée est éliminé par les émonctoires tandis que son carbone n'est pas tout à fait rendu par les gaz de la respiration. Donc, il est fixé.

Si ces preuves ne sont pas absolument convaincantes, on remarquera qu'il n'y a pas de preuves du contraire.

De plus, on sait que la putréfaction des albuminoïdes donne des corps gras : acides butyrique, valérique, etc., etc.

*Transformation des corps gras dans l'organisme.* — Les corps gras ne sont éliminés par l'organisme qu'en minime quantité. Ils y subissent des modifications profondes.

Les matières grasses éliminées ne paraissent provenir que des aliments, pourtant leur quantité augmente chaque fois que la sécrétion de la bile est ralentie.

Les corps gras sont transformés en d'autres produits.

Il y a beaucoup de preuves de la transformation des matières grasses :

1° Les malades qui maigrissent n'excrètent pas plus de graisses.

2° Il en est de même pour les personnes qui font beaucoup d'exercice. En général, ce sont les personnes chez qui l'activité respiratoire est augmentée qui perdent leur graisse. Donc les matières grasses sont détruites par combustion et transformées en une série de produits qui contribuent au fonctionnement vital.

Les hydrates de carbone, eux, mettent moins de temps à se transformer, parce qu'ils sont brûlés directement dans le sang et les tissus.

On a dit que les corps gras sont saponifiés dans le sang. Mais comme le sang contient des sels de chaux, on aurait donc un savon calcaire insoluble, ce qu'on n'a pas.

Cl. Bernard a montré que le ferment pancréatique dédouble les corps gras en donnant de la glycérine et des acides gras libres. Mais il est vraisemblable qu'ils sont brûlés au contact de la muqueuse intestinale. Or, on trouve des acides gras libres dans l'économie, où ils se seraient produits alors par une sorte de décomposition des graisses analogue à celle qu'elles subissent en présence de l'air (mais ces acides gras libres n'ont été trouvés que dans des produits de sécrétion, tels que le pus, les exsudats, et pas dans le sang en général).

*Rôle physiologique.* — La graisse est un aliment respiratoire. Elle contribue à maintenir la chaleur animale. C'est une substance capable d'emmagasiner de la chaleur.

Les matières grasses sont accumulées dans le tissu adipeux. Elles servent en quelque sorte de coussinet pour éviter les traumatismes.

A cause de leur indifférence chimique elles peuvent s'accumuler dans des endroits où elles n'empêchent pas d'autres corps de se transformer.

Elles sont des mauvais conducteurs de la chaleur, donc elles s'opposent à la *déperdition de la chaleur animale.* Elles donnent de l'onctuosité aux tissus qu'elles pénètrent.

Elles ont une importance *histogenétique très probable*, car on les trouve accumulées partout où s'organisent des cellules nouvelles.

Comme on ne trouve pas les graisses éliminées dans les cas d'amaigrissement, c'est qu'elles sont transformées en partie en acide carbonique et eau, et comme elles contiennent peu d'oxygène et beaucoup de carbone et d'hydrogène il en résulte qu'un sujet gras soumis à l'inanition perdra moins vite son poids qu'un sujet maigre de poids initial égal.

C'est donc un aliment qui est capable de conserver la chaleur animale.

## Savons.

Ce sont les sels des acides gras qui se produisent par l'action des alcalis sur les corps gras ou par les alcalis ou carbonates alcalins sur les acides gras libres. On a ainsi des savons alcalins solubles dans l'éther, l'alcool, l'eau (solutions mousseuses).

Les acides organiques ou inorganiques en précipitent les acides gras. Les sels de chaux et de magnésie en précipitent des savons insolubles.

*Présence dans l'organisme.* — On trouve :

1° Des *oléates alcalins* dans : le sang, le chyle, la lymphe, la bile, les tubercules du poumon, les excréments et probablement le pus ;

2° Des *palmitates alcalins* plus répandus que les premiers, moins solubles dans l'eau que l'oléate correspondant ;

3° Des *stéarates alcalins*, dans le sérum du bœuf.

## Acides gras libres.

*Acide palmitique* ($C^{16}H^{32}O^2$). — Il cristallise sous la forme d'aiguilles blanches groupées en aigrettes. Il fond à 62°.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool bouillant.

Il possède une réaction acide et décompose les carbonates. Chauffé doucement, il peut être un peu volatilisé.

*Acide stéarique* ($C^{18}H^{36}O^2$). — Il est soluble dans l'alcool bouillant, se dépose en paillettes nacrées et fond à 69°,2.

Insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool bouillant, il donne des solutions acides au tournesol et décompose les carbonates.

Chauffé à haute température, il donne de l'acide palmitique, un hydrocarbure huileux et de la palmitine $(C^{15}H^{31})^2CO$.

*Acide oléique* ($C^{18}H^{34}O^2$). — Liquide huileux, sans réaction au tournesol. Incolore, inodore, insipide.

L'oxygène le colore en brun et lui donne une réaction acide.

Il se solidifie à une température inférieure à 40°. La solution alcoolique le transforme en longues aiguilles.

Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Se décompose à la chaleur.

L'acide nitreux le transforme en acide élaïdique, son isomère. L'acide nitrique fumant le transforme en acides volatils de la série $C^nH^{2n}O^2$.

La potasse bouillante donne l'acide acétique et l'acide palmitique.

*Présence dans l'organisme.* — La présence de ces acides dans le canal digestif a été constatée ; elle s'explique puisqu'on croit que le suc pancréatique dédouble les corps gras en glycérines et acides gras libres.

Leur présence dans le sang, la bile, est plus difficile à expliquer. Mais il est possible qu'ils ne soient mis en liberté qu'au moment de l'opération sans y préexister.

Enfin, c'est d'ailleurs dans le pus, les abcès profonds, qu'on les a trouvés, là où il y a la décomposition.

## Lécithine $C^{44}H^{90}AzPO^9$.

La lécithine est une masse cireuse, mal cristallisée, fusible.

La lécithine se gonfle sans se dissoudre dans l'eau comme l'amidon. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène, le sulfure de carbone et les huiles grasses.

Elle se décompose par la chaleur, brûle et donne un résidu contenant de l'acide phosphorique.

En solution alcoolique à l'ébullition avec ou sans les bases, elle donne de la névrine et de l'acide glycéro-phosphorique ; avec la baryte elle donne du palmitate et du stéarate de baryte.

Sa putréfaction donne de la névrine et de l'acide phospho-glycérique, et de la triméthylamine qui provient de la névrine décomposée.

D'où les formules suivantes :

$$Az\begin{cases}CH^2CH^2OH\\(CH^3)^3\\OH\end{cases}$$

Névrine.

$$C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\OPO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\end{cases}$$

Acide glycérophosphorique.

La lécithine est :

$$C^3H^5\begin{cases} O(C^{18}H^{35}O) \\ O(C^{18}H^{35}O) \\ OPO\begin{cases} OHAz(CH^3)^3 \\ OC^2H^4OH \end{cases} \end{cases}$$

Lécithine stéarique.

Il y a autant de lécithines que d'acides gras substitués.

**Préparation.** — On traite les jaunes d'œufs par un mélange d'alcool et d'éther jusqu'à ce que les liqueurs passent incolores. On filtre, on évapore pour chasser l'éther et on ajoute l'alcool.

A la solution alcoolique on ajoute du chlorure de platine en solution dans de l'acide chlorhydrique.

On obtient le *chloroplatinate de lécithine.*

On évapore, on fait une solution éthérée de ce sel et on précipite le platine par l'hydrogène sulfuré. On a le *chlorhydrate de lécithine* (en solution éthérée) qu'on décompose par l'oxyde d'argent.

On précipite l'oxyde d'argent dissous par l'hydrogène sulfuré.

On a la *lécithine* qu'on évapore dans le vide.

*Présence dans l'organisme.* — On trouve la lécithine dans le cerveau, les nerfs, le jaune d'œuf, les œufs de poissons (caviar), et partout où il y a des corps gras phosphatiques : sang, bile, pus, tumeurs papillaires, organe électrique de la torpille, etc.

L'élimination et le rôle physiologique sont encore incomplètement connus.

Dans l'industrie, on ne précipite pas la lécithine par le chlorure de platine, mais par le chlorure de cadmium qui est d'un prix moins élevé.

## Rôle probable de la lécithine dans la calcification des cartilages.

Le dépôt des sels minéraux dans le cartilage en voie d'ossification peut se comprendre de deux manières différentes. Ou bien il s'agit d'un simple phénomène physique : le cartilage deviendrait à un moment de son évolution plus poreux, plus facilement apte à se laisser imprégner par les liquides qui l'entourent, et le dépôt des sels de chaux serait la conséquence des différences de vitesses capillaires des différents sels traversant la masse cartilagineuse ; ou bien la calcification est un phénomène chimique : certains composés cheminant avec les solutions des sels calciques formeraient avec eux des combinaisons d'abord solubles, ce qui permettrait leur facile pénétration, puis insolubles soit par suite de décompositions ultérieures, soit par résorption du composé organique qui aurait donné avec la chaux le composé soluble d'abord formé.

Enfin, on peut croire que les phénomènes de la calcification sont en partie physiques et en partie chimiques : les actions capillaires peuvent amener dans le cartilage certains éléments dont le rapprochement est avantageux pour provoquer ensuite les réactions chimiques qui auront pour conséquence de retirer aux sels de chaux ce qui les maintenait solubles dans les liquides de l'organisme.

Nous allons examiner successivement toutes ces hypothèses, les réfuter ou les justifier par des expériences.

Tout d'abord nous admettrons que les sels de chaux dans l'os adulte n'y sont pas combinés avec l'osséine. Les preuves qui nous permettent cette affirmation ont été fournies principalement par Karl Aeby et les recherches de Zalesky, de Weiske, de Lorenz, etc.

Peut-on dire qu'il n'existe pas de combinaison organico-calcaire pendant l'ossification? On a parlé de l'acide chondroïtique qui formerait des sels de chaux solubles et qui, se résorbant au moment de la calcification, serait la cause du dépôt des sels de chaux au sein du cartilage. Tout en reconnaissant qu'il peut avoir sa part dans la minéralisation du cartilage, je ferai à la théorie qui lui donne un rôle prépondérant dans ces phénomènes quelques objections.

Si les sels de chaux ne se déposaient pas dans le cartilage simplement parce qu'ils y seraient rendus solubles par l'acide chondroïtique, on devrait, en faisant un extrait aqueux du cartilage et en précipitant la chaux par un réactif chimique, retrouver des quantités de cette base en quantité comparable à celle que l'on trouve au moment de l'ossification. On ne comprendrait pas pourquoi la chaux au début de la calcification serait beaucoup plus abondante dans le cartilage que quelque temps avant, précisément au moment où le composé qui la fixerait à l'état de produit chimique n'aurait pas encore tendance à disparaître. Je ne nie pas la présence de l'acide chondroïtique dans le cartilage, ni sa propriété d'y maintenir solubles les sels de chaux, ni la petite part qu'il peut prendre à leur précipitation s'il vient à se résorber, mais simplement qu'il en soit le principal agent, en m'appuyant sur ce fait qu'il n'existe que de très faibles quantités de chaux soluble dans le cartilage avant toute trace d'ossification.

Ce qu'il faut trouver, c'est un ensemble de phénomènes ayant lieu en même temps et expliquant à la fois la pénétration des sels de chaux dans le cartilage et leur précipitation.

On a publié des travaux dans lesquels on a cherché à faire jouer un rôle à l'eau dans l'ossification. Il y aurait de l'eau chimiquement combinée dans la matière osseuse, et il n'est pas impossible que la formation d'hydrates successifs de sels de chaux ne puisse favoriser leur osmose et leur insolubilité. Mais les travaux importants dans lesquels ces hydrates ont été signalés sont surtout relatifs aux os fossiles, et n'ont jamais eu rapport aux os en voie de formation. Nous ne pouvons donc y chercher la solution du problème qui nous occupe.

Si l'on se rappelle les stades principaux de l'ossification, on sait qu'elle débute histologiquement par une prolifération des cellules du cartilage amenant aux points d'ossification des vides qui vont bientôt se remplir d'un dépôt blanchâtre de sels de chaux.

Or, nous savons que la masse du cartilage ossifiable est toujours entourée d'une gaine riche en vaisseaux sanguins.

Nous savons que le sang contient de petites quantités d'ammoniaque, et nous avons le droit d'admettre que ce composé s'y trouve à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque, parce que M. Berthelot nous a appris que lorsque plusieurs acides et plusieurs bases se trouvent en présence dans une même solution, il se fait des partages entre ces acides et ces bases tels que chaque base se trouve en partie fixée à l'un quelconque de ces acides. Puisqu'il y a de l'ammoniaque

dans le sang et qu'il s'y trouve des chlorures, nous avons le droit de croire qu'il s'y trouve du chlorhydrate d'ammoniaque.

Ce sel a une propriété extrêmement remarquable découverte par M. Decharme (1), celle d'avoir une vitesse capillaire plus grande que celle de l'eau et, *a fortiori*, plus grande que celle de n'importe quel sel.

M. Decharme (2) nous a appris encore que les dissolutions salines cheminent plus vite dans les espaces capillaires que les acides minéraux ou organiques.

Nous pouvons donc penser que le sang laisse pénétrer du chlorhydrate d'ammoniaque et une liqueur plus alcaline que le sang dans les espaces vides laissés par la raréfaction de la substance du cartilage due à cette prolifération spéciale de ces cellules.

Cela peut expliquer la précipitation d'une certaine quantité de sel de chaux maintenue en dissolution dans le sang à l'endroit où s'est faite la modification cellulaire du cartilage, c'est-à-dire au premier point d'ossification, et cela sans que les éléments figurés du sang soient présents, c'est-à-dire avant la vascularisation.

Mais il me semble qu'il intervient rapidement une cause chimique, bien plus efficace pour provoquer le dépôt calcaire, que nous devons, pour beaucoup de raisons physiologiques et pathologiques, considérer comme prépondérante.

(1) DECHARME, *Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. I, p. 148.

C. Chabrié a résumé ce travail de Decharme dans une conférence, faite en 1889, au laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences et ayant pour titre : *Relations existant entre la composition chimique et les tensions superficielles des corps* (voir *Bulletin des sciences physiques*, 1889, Paris, G. Carré).

Cette étude exige les mesures suivantes :

1° La détermination du diamètre intérieur des tubes;

2° La mesure de la colonne liquide soulevée au bout d'un temps déterminé;

3° L'évaluation de ce temps;

4° La mesure de la température du liquide et de l'air ambiant.

Comme il est rigoureusement impossible d'avoir des tubes capillaires bien calibrés (les meilleurs possédant des diamètres variant du simple au double), on doit calculer le diamètre en fonction de la hauteur.

On peut le déduire de la hauteur verticale de l'eau pure d'après la formule dont Gay-Lussac et Desains se sont servis; la voici :

$$\text{Le diamètre } d = -3h + \sqrt{9h^2 + 181{,}32}$$

$h$ est la hauteur à laquelle s'élève l'eau à 8°,5. La colonne liquide étant bien verticale, ce dont on peut s'assurer à l'aide de niveaux d'eau fixés à l'appareil, on marque à l'aide d'un curseur mobile la hauteur à laquelle le liquide s'élève dans le tube au bout d'une seconde.

Le temps est déterminé par un bon métronome battant la seconde.

Les tubes capillaires employés avaient été rincés à la potasse, à l'acide sulfurique, à l'eau ordinaire et à l'eau distillée.

Les premières expériences ont porté sur l'eau pure; mais comme la vitesse d'ascension de ce liquide est très grande, il a fallu d'abord s'exercer sur d'autres liquides :

$$KOH, \qquad SO^4H^2, \text{ etc...}$$

Puis, les expériences se sont étendues aux dissolutions du sel $AzH^4Cl$ dont l'étude présentait un grand intérêt puisque leur hauteur capillaire est plus grande que celle de l'eau dans les mêmes conditions, fait bizarre puisque les autres ont une hauteur moindre que l'eau.

On a trouvé que sa vitesse était également supérieure à celle de l'eau; ces vitesses peuvent se représenter par :

60 pour l'eau;

72 pour le chlorhydrate d'ammoniaque;

20 à 40 pour tous les autres liquides essayés, depuis les sels minéraux jusqu'aux carbures aromatiques. Decharme arrive à une formule assez compliquée.

(2) DECHARME, *Ibid.*, 5e série, t. I, p. 206.

Pour la faire bien comprendre je rappellerai quelques faits que j'ai établis autrefois (1).

1° La transformation de la substance fondamentale du cartilage en substance fondamentale osseuse correspond à des réactions chimiques dont les principales sont les suivantes : une substitution du groupe $AzH^2$ à OH et une oxydation. Cette métamorphose peut s'accomplir sous l'influence de l'ammoniaque ou des sels ammoniacaux, en milieu alcalin, agissant sur cette substance fondamentale du cartilage, et cette réaction ne peut pas se faire dans un milieu rendu acide par l'acide lactique.

2° Cette substitution, réalisable au laboratoire par l'action des sels ammoniacaux sur la chondrine, paraît se faire dans l'organisme par l'intermédiaire de l'urée, facilement transformable dans les cellules en sels ammoniacaux, dont elle peut être à la fois le générateur et le produit.

Ces faits, tous démontrés par des expériences de chimie et de physiologie, m'ont amené à conclure que l'*osséinification* était favorisée surtout par la production intra-organique de l'urée charriée par le sang.

Je veux montrer actuellement que le sang agit, par ses éléments histologiques, sur les réactions chimiques de la *calcification* des cartilages ; et cela nous ramènera à l'étude du rôle de la lécithine.

On sait, en effet, que, seuls, les cartilages qui sont ossifiables contiennent des vaisseaux ; qu'aux chondroplastes se joignent des capillaires sanguins dans les cartilages d'ossification, pas dans les autres, et que, dans les os qui n'ont pas été cartilages, il y a une substance amorphe intercellulaire et des vaisseaux. Il est donc hors de doute que les éléments du sang jouent un rôle prépondérant dans l'ossification. Voyons comment. Tout d'abord nous savons que le carbonate d'ammoniaque détruit les globules sanguins (2) et qu'on trouve des globules dans le cartilage au moment de l'ossification autour du premier point calcifié. Comme j'ai montré que les sels ammoniacaux étaient nécessaires à la transformation de la partie organique du cartilage et leur osmose particulièrement facile, leur présence dans les cellules osseuses en voie de formation n'est pas douteuse ; on peut donc admettre que les globules sanguins, subissant leur action, sont détruits dans ces cellules.

La destruction des globules met en liberté une substance chimique qu'ils contiennent tous : la lécithine.

Or, on sait (3) que la lécithine agit comme une base faible, capable de fixer de l'acide carbonique ($2^{cc},77$ de $CO^2$ pour $0^{gr},092$ de lécithine), fait qui m'a suggéré l'expérience suivante :

Je mélange une solution de phosphate de soude à une solution de bicarbonate de soude, et je verse dans le liquide ainsi obtenu une solution de chlorure de calcium. Il se forme un précipité, contenant du phosphate et du carbonate de chaux, que je sépare par filtration du liquide qui le baigne. Dans le liquide filtré, il reste un mélange de ces deux sels, maintenus en dissolution par l'acide carbonique : c'est le liquide n° 1.

(1) C. Chabrié, *Les phénomènes chimiques de l'ossification*, Paris, 1895, Steinheil. Ouvrage couronné par l'Académie de médecine.

(2) Beaunis, *Nouveaux éléments de physiologie humaine*, 3e édition, t. I, p. 395.

(3) Beaunis, *Ibid.*, t. I, p. 219.

Si maintenant je triture avec de l'eau, à la température ordinaire, de la lécithine et que je filtre, j'obtiens un liquide un peu opalescent, qui contient de la lécithine soit à l'état d'émulsion très fine, soit peut-être en partie à l'état de dissolution. Ce liquide, contenant, en tout cas, des proportions notables de lécithine, est le n° 2.

Si je mélange les liquides n$^{os}$ 1 et 2 dans un flacon bien bouché, j'observe la formation immédiate d'un louche qui augmente avec le temps ; c'est un dépôt formé de phosphate et de carbonate de chaux. La lécithine a fixé l'acide carbonique qui les maintenait en dissolution et a permis leur précipitation.

D'où je conclus que la lécithine provenant de la destruction des globules du sang, au sein du cartilage, est au moins l'un des agents principaux de la calcification.

Si l'os en formation contient de l'acide lactique, comme dans l'ostéomalacie, la matière organique chondrogène ne deviendra pas collagène, ainsi que je l'ai démontré chimiquement (Chabrié, *loc. cit.*), et les sels de chaux seront dissous, parce que cet acide dissout les carbonates et phosphates de chaux.

Mais, de plus, les acides saponifient la lécithine qui, en se décomposant, donnera des acides gras : d'où la présence de ces composés dans les os ostéomalaciques.

Enfin, je vais montrer que, dans ces os pathologiques, une grande partie de la faible quantité des sels de chaux qu'ils contiennent est remplacée par des sels de magnésie. Cela se comprend si l'on réfléchit que les sels de chaux et de magnésie ont à peu près le même faible degré de solubilité dans les solutions aqueuses légèrement acidifiées par l'acide lactique, tandis que dans l'ossification normale la fixation de l'acide carbonique par la lécithine, qui a pour effet de précipiter les sels de chaux, ne produit pas au même degré la précipitation des sels de magnésie.

J'ai donné une analyse (in Thèse Lefèvre, 1891, p. 61) d'un os ostéomalacique. Elle portait sur la partie inférieure d'un cubitus, en un des points les plus malades de l'os. Voici, comparés à ceux de l'analyse d'un os sain, les résultats centésimaux obtenus :

| | | Os malade. | Os sain. | |
|---|---|---|---|---|
| | | (Chabrié). | (Berzélius). | (Becquerel). |
| Matières organiques totales = 49 p. 100. | Tissu collagène (Osséine et chondrine) | 35,00 | 33,30 | 35,05 |
| | Graisse | 14,00 | » | 1,35 |
| Matières minérales totales = 51 p. 100. | Phosphate de magnésie | 29,27 | 1,16 | 1,20 |
| | Phosphate de chaux et fluorure de calcium | 10,83 | 53,04 | 54,07 |
| | Carbonate de chaux | 9,90 | 11,30 | 7,40 |
| | Partie insoluble dans l'acide nitrique | 1,00 | 1,20 | » |

Dans l'os examiné, ces sels se décomposaient en :

| | |
|---|---|
| Acide phosphorique | 20,82 |
| Chaux | 11,39 |
| Magnésie | 13,41 |
| Acide carbonique | 4,36 |

Voici un tableau qu'on trouve dans la thèse de M. Lefèvre (p. 63). Il est relatif à des dosages effectués sur des os provenant de quelques maladies.

| | Rachitisme. | | Ostéomalacie. | | Maladie de Paget. |
|---|---|---|---|---|---|
| Matières organiques.... | 63,42 | 35,61 | 48,83 | 75,22 | 25,44 |
| — inorganiques.. | 36,50 | 58,30 | 20,83 | 21,21 | 59,00 |
| Phosphate de chaux.... | 28,00 | 47,83 | 17,56 | 15,11 | 50,20 |
| Carbonate de chaux.... | 6,35 | 7,42 | 3,04 | 3,20 | 6,50 |
| Phosphate de magnésie. | 1,07 | 1,23 | 0,23 | 0,92 | 2,16 |
| Sels divers..... | 1,05 | 1,82 | » | 1,98 | » |
| Graisse..... | » | 6,09 | 29,18 | 6,12 | 13,14 |

Frémy et Pelouze (Radius). — Bibra (ubitus). — Lehmann (Fémur). — (Radius).

Enfin, MM. Charrin et Guignard pensent que l'acide lactique et les acides urinaires peuvent modifier suffisamment la charpente phosphatique des os, pour expliquer la pathogénie de certaines douleurs osseuses (*Arch. méd.*, décembre 1882).

Ces considérations et ces faits me paraissent établir l'influence de premier ordre des globules du sang et de la teneur en urée de ce liquide, dans les actes chimiques de l'ossification, et nous font comprendre pourquoi, dans les maladies par ralentissement de la nutrition, les os sont si souvent menacés. Ils apportent, d'une manière plus générale, une contribution à l'étude de la fixation du phosphore sur les éléments anatomiques, puisqu'ils montrent que ce n'est pas forcément le phosphore des phosphates qui se dépose sans l'aide des composés organiques phosphorés, mais que ce n'est pas non plus toujours le phosphate organique qui se fixe en nature sur les tissus. C'est le phosphore organique qui peut précipiter le phosphore minéral.

Il y a lieu de se demander si, dans la sclérose des vaisseaux (1), le processus d'envahissement de la substance organique par les matières minérales n'est pas analogue.

On voit que les phénomènes de la calcification et de l'osséinification, quoique étant produits par des réactions différentes, et par conséquent pouvant se produire indépendamment les uns des autres, ont quelques liens chimiques communs. C'est la formation du carbonate d'ammoniaque qui fournit l'azote au chondrogène pour qu'il devienne collagène, et c'est aussi le carbonate d'ammoniaque qui, détruisant le globule sanguin, apporte la lécithine qui fixe l'acide carbonique libre et permet la précipitation des sels de chaux.

Je vais montrer que la production du carbonate d'ammoniaque dans les cellules du cartilage en voie de s'ossifier est favorisée par une condition spéciale. J'ai dit plus haut que la grande diffusibilité du sel ammoniac amenait dans ces cellules une liqueur plus riche en sel ammoniac relativement aux autres sels et plus fortement alcaline que le sang.

Un milieu plus alcalin que le sang est plus favorable que lui à la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque, puisque l'on sait que l'urée peut subir cette métamorphose à froid sans que l'action de ferments entre en jeu, dans un liquide suffisamment alcalin, et qu'elle peut se faire, mais seulement à température plus élevée, en milieu neutre.

(1) D'après Wegner, l'acide lactique produit l'ostéosclérose; selon Kattner on provoque l'ostéoporose chez les chevaux en leur donnant une nourriture trop pauvre en sels de chaux (*Der Landwirth*, 1882, p. 247).

J'ai dit que c'était la lécithine des globules qui intervenait dans la calcification. On peut se demander pourquoi je n'ai pas parlé de la lécithine contenue dans le sérum sanguin. Il est possible, en effet, que cette dernière collabore aussi à la fixation des sels minéraux. Il n'y a pas de raison de ne pas admettre que les matières minérales qui pénètrent dans la masse du cartilage ne soient pas accompagnées d'une partie de la lécithine dissoute dans le sang. Je suis pourtant porté à réserver à la lécithine des globules le rôle principal pour les deux raisons suivantes : d'abord, la lécithine dissoute dans le sang doit y être saturée d'acide carbonique, puisque cet acide s'y trouve en excès. Il est donc difficile de comprendre comment la lécithine du sang perdrait son acide carbonique dans la substance cartilagineuse pour fixer de nouveau les éléments de ce gaz à l'endroit précis où commence la calcification.

La seconde raison est tirée de l'examen des proportions de la lécithine contenue dans le sérum et dans les globules.

Il y a, en effet, fort peu de lécithine dans le sérum sanguin.

Je ne puis pas citer de dosage précis de ce composé dans le sérum de l'homme, mais on est en droit de penser que les nombres donnés pour la brebis ne doivent pas être très différents de ceux qu'on obtiendrait pour l'homme. Mroczkowski (1) a trouvé que la lécithine provenant de 250 centimètres cubes de sérum de brebis a fourni $0^{gr},0235$ de pyrophosphate de magnésie $Mg^2P^2O^7$, c'est-à-dire environ $0^{gr},008$ d'acide phosphorique d'origine organique. Il y aurait donc environ $0^{gr},032$ d'acide phosphorique provenant de la lécithine du sérum dans 1 litre de ce liquide, et une proportion sensiblement plus faible dans un litre de sang.

Si nous cherchons maintenant la quantité de lécithine contenue dans les globules, nous voyons qu'elle varie entre d'assez larges limites. En prenant le nombre de 1 gramme pour représenter la proportion de lécithine renfermée dans 100 grammes de globules secs, nous sommes dans les limites admises. Si nous prenons pour la lécithine la formule $C^{44}H^{90}AzPO^9$, nous trouvons qu'elle contient à peu près la dixième partie de son poids d'acide phosphorique. Il y aurait donc à peu près $0^{gr},10$ d'acide phosphorique provenant de la lécithine dans 100 grammes de globules, c'est-à-dire $0^{gr},120$ environ d'acide phosphorique de cette provenance dans 1 litre de sang.

La majeure partie de la lécithine du sang est donc contenue dans les globules.

P. Manasse (2) a montré, par l'examen de leurs propriétés physiques et de leurs propriétés chimiques analytiques, que la cholestérine des globules rouges est identique à celle des calculs biliaires, et que la lécithine de ces globules est la même que celle contenue dans le jaune d'œuf et dans le cerveau.

D'après cet auteur, les globules sanguins rouges contiennent $0^{gr},151$ p. 100 de cholestérine, et $1^{gr},867$ p. 100 de lécithine en moyenne. Ce dernier nombre est plus fort que ceux qu'indiquent les auteurs qui se sont occupés de semblables déterminations.

J'ai indiqué comme une conséquence de mes conclusions sur le rôle de la

(1) Mroczkowski, *Centralbl. f. med. Wissensch.*, 1878, n° 20.
(2) P. Manasse, *Zeitschrift f. physiol. Chem.*, t. XIV, p. 437-452.

lécithine dans la calcification ce qu'on observe dans l'ostéomalacie, maladie qui est accompagnée de la présence de l'acide lactique. J'ai dit que, dans ces conditions, la lécithine devait être saponifiée, ce qui justifiait la précipitation des acides gras dans l'os malade. Mais il n'y a pas que les acides qui soient susceptibles de saponifier la lécithine, les bases, dit-on, peuvent aussi produire cette décomposition. Il est donc indispensable que je justifie mes hypothèses en étudiant les conditions dans lesquelles les acides ou les bases précipitent la lécithine en nature ou donnent un précipité organique provenant de sa décomposition.

D'après quelques-unes de mes expériences, la saponification de la lécithine par les bases ou les acides n'est pas très rapide, mais sa précipitation en nature est favorisée par les acides et retardée par les bases.

J'ai fait, pour établir ce fait, les essais suivants :

1° Une émulsion de lécithine a été abandonnée vingt heures à elle-même. Au bout de ce temps, il s'était formé un dépôt de lécithine à la partie supérieure du liquide.

2° La même émulsion de lécithine, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, a donné le même dépôt au bout de quelques instants.

3° L'acide chlorhydrique a donné le même résultat que l'acide sulfurique.

4° La même émulsion, traitée par quelques gouttes de potasse, n'a pas donné de précipité, même au bout de vingt heures.

Ces expériences montrent que les alcalis retardent la précipitation de la lécithine.

Dans un cas pathologique à réaction acide, il doit y avoir dépôt de lécithine, c'est-à-dire, en somme, de matière grasse. L'acide phospho-glycérique formant des sels de chaux solubles, devra nuire à la calcification si la lécithine est saponifiée. D'ailleurs, si l'on admet que l'acide phospho-glycérique reste fixé aux acides gras, la lécithine précipitée constituera bien alors une graisse à elle seule, sans qu'elle soit saponifiée.

On a même prétendu que la graisse, dans les organes atteints de dégénérescence graisseuse, était de la lécithine, et ne consistait pas en glycérides comme la graisse ordinaire (1).

Si pourtant on admet, ce qui est vraisemblable, que les acides contenus dans un os malade saponifient la lécithine, alors, les acides gras se déposeront. Les sels de chaux et de magnésie, soit qu'ils consistent en lactates de ces bases ou en savons, auront à peu près les mêmes solubilités, et les conclusions restent toujours les mêmes, à savoir : la présence des corps gras et la substitution de la magnésie à une partie de la chaux dans le tissu osseux.

Les expériences suivantes sont destinées à montrer que les acides ne saponifient pas très vite la lécithine, mais que la présence d'un ferment digestif rend cette opération beaucoup plus rapide.

*Première expérience.* — J'ai mélangé :

| | |
|---|---|
| Lécithine | 0gr,80 |
| Eau distillée | 200cc,00 |
| Chlorure de calcium | 3gr,50 |
| Acide chlorhydrique | 0cc,50 |

(1) Dastre et Morat, Quelques cas de dégénérescence graisseuse (*Gazette médicale*, 1879).

Le tout a été maintenu une heure à la température de 35°-40°. (Le sel de calcium n'a été mis que pour rendre les conditions plus rapprochées de celles que la lécithine doit rencontrer dans le sang au moment où elle sort des globules.)

Au bout de ce temps, il ne s'était pas encore formé de précipité, mais on a pu le produire en quelques minutes en ajoutant 8 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire en portant la concentration du mélange acide à 4 p. 100.

Le précipité recueilli par filtration était totalement soluble dans l'alcool ; il était formé surtout de lécithine. Il n'y avait pas de quantités appréciables d'acide phosphorique dans la liqueur.

*Deuxième expérience.* — On a mis à peu près les mêmes proportions des éléments chimiques, auxquels on a seulement ajouté $0^{gr},50$ de pepsine.

Au bout d'une heure, on a obtenu, sans nouvelle addition d'acide, un gros précipité qui est tombé au fond du récipient, et on a pu déceler les produits de décomposition de la lécithine dans le précipité et dans la liqueur (1).

Avec l'acide sulfurique, le résultat observé est analogue.

Cette différence de la décomposition de la lécithine par les acides seuls et par les acides additionnés de ferments me paraît être susceptible d'applications dans les phénomènes étudiés ici.

On sait, en effet, qu'on a signalé des albumoses ou propeptones dans la moelle des os normaux et ostéomalaciques (2) ainsi que la présence de ces composés dans l'urine des ostéomalaciques (3).

Comme on sait que les ferments digestifs agissent bien mieux en milieu acide, j'étais donc en droit de dire que la lécithine était saponifiée dans les maladies des os caractérisées par la présence des acides ou au moins accompagnées par eux.

Il nous reste à étudier maintenant ce qui se passe relativement à la décomposition de la lécithine en milieu alcalin. Dans le sang, elle n'est pas sensiblement saponifiée. Si, comme je l'ai dit, le premier liquide qui pénètre à l'intérieur du cartilage par osmose est plus alcalin que le sang, que va-t-il arriver ? Je ferai remarquer d'abord que si ce milieu est assez fortement alcalin, il ne contiendra pas d'acide carbonique libre, et la précipitation des sels calcaires se fera aussi bien que si la lécithine intacte fixait l'acide carbonique. Je suppose que la lécithine puisse être décomposée par l'alcalinité du milieu ; en tout cas, elle ne sera pas précipitée en nature, puisque j'ai montré que la potasse empêche cette substance de se précipiter dans l'émulsion qu'elle donne avec l'eau distillée.

Si elle est décomposée et pas précipitée par les alcalis, c'est qu'elle donne, dans ces conditions, des savons alcalins solubles. Mais on peut objecter que ces savons, mis en contact avec un liquide contenant des sels de chaux et de magnésie, donneront des savons de chaux et de magnésie insolubles. Je répondrai à cela par plusieurs arguments qui me paraissent suffisants pour montrer que cette précipitation ne se produira pas.

(1) Voir aussi à ce sujet : A. Bohay, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. I, p. 157-164.

(2) Rich. Fleischer (Erlangen), Présence du corps albuminoïde dit de *Bence Jones* dans la moelle des os normale (*Virchow's Archiv*, t. LXXX, p. 482-489).

(3) W. Kühne et R. H. Chittenden, *Zeit. f. Biol.*, t. XX, p. 11-51.

En effet, dans un milieu assez fortement alcalin et ammoniacal (puisque j'ai admis pour plusieurs raisons longuement exposées ailleurs la présence des sels ammoniacaux dans les cartilages en voie d'ossification), les sels de chaux et de magnésie seront précipités *en totalité tout de suite* sous la forme de carbonate, de phosphate de chaux, et de phosphate ammoniaco-magnésien (1). Donc, quand la lécithine commencera à subir la saponification, elle ne trouvera plus dans le liquide qui l'entoure les sels solubles de chaux et de magnésie avec lesquels elle pourrait donner des savons insolubles.

De plus, la transformation des savons alcalins en savons calcaires ne paraît pas pouvoir se faire dans l'organisme, puisqu'on trouve les premiers en très faible quantité dans le sang et que les autres n'y pourraient exister à l'état insoluble sans amener des troubles.

Enfin, je ferai remarquer que les oxydations se font beaucoup plus activement dans un milieu alcalin que dans un milieu acide. Il est donc raisonnable de croire que si, dans un milieu alcalin, la lécithine est saponifiée, les produits extrêmement combustibles de cette dislocation moléculaire seront vite brûlés. Elle donnera alors naissance à des phosphates analogues à ceux que le sang contient.

J'ai insisté sur les rapports des phénomènes chimiques de la calcification et de ceux de l'osséinification. Ces dernières considérations m'en fournissent une preuve de plus. Je viens, en effet, de conclure que l'addition d'un ferment digestif, comme la pepsine à l'acide, dans l'os, augmentait les chances de saponification de la lécithine et la précipitation des graisses, et s'opposait à la formation de la partie minérale du tissu osseux. Mais je puis dire, de plus, que la pepsine acide est susceptible de détruire la partie organique de ce tissu, puisque J. Etzinger (2) a fait voir que la pepsine est capable de digérer la gélatine, conformément aux idées de Metzler et contrairement à celles de Thurm.

Je puis donc conclure que, dans un milieu alcalin, la lécithine ou bien ne sera pas sensiblement saponifiée, ou bien qu'elle ne pourra pas, en tout cas, provoquer une accumulation de corps gras dans l'os; et la calcification ne sera en rien empêchée par sa saponification.

On a dit que la précipitation du phosphate de chaux au milieu du sang entraînait sa coagulation (3). Si cette opinion était universellement admise, on voit qu'il y aurait à en tenir compte dans la calcification du cartilage, et l'on serait obligé d'admettre que les sels de chaux ne se précipitent pas simplement, mais se combinent sous une forme inconnue avec l'élément organique; mais je puis dire que la simple précipitation du phosphate de chaux n'est pas capable (4) de provoquer la coagulation du sang; elle semble simplement la favoriser.

Nous avons maintenant tous les éléments pour établir la suite des réactions chimiques qui président à la transformation du cartilage en os.

(1) On voit que si le liquide devient riche en ammoniaque libre, il pourrait peut-être y avoir enrichissement de l'os en magnésie.

(2) J. Etzinger, *Zeit. f. Biol.*, t. X, p. 84-110.

(3) Ernest Freund, *Med. Jahrbuch.*, 1888, p. 554-568.

(4) J. Latschenberger, *Ibid.*, p. 479-509; — *Maly Jahresbericht für Thierchemie*, t. XIX, p. 111, — et Philipp Strauch, *Inaug. Dissert.*, Dorpat, 1889. p. 1 à 51.

Nous pouvons les résumer ainsi, en suivant l'ordre des phénomènes que les histologistes nous ont appris à connaître :

I. Les cellules cartilagineuses, proliférant à l'endroit où doit se former le premier point d'ossification, raréfient la substance du cartilage et favorisent l'osmose des liquides nourriciers environnants. Il en résulte, dans ces cellules, l'introduction d'un liquide plus alcalin que le sang, plus riche que lui en sels ammoniacaux, et contenant de l'urée facilement transformable en carbonate d'ammoniaque à cause de l'alcalinité du milieu.

II. Le contenu des cellules cartilagineuses peut déjà, par cette alcalinité, laisser les sels calcaires se déposer sur les parois des cellules (1) ; mais une cause plus importante vient encore favoriser leur précipitation. Elle est due à l'action décomposante des sels ammoniacaux sur les globules du sang qui a pour conséquence l'apparition de la lécithine. Cette substance, par sa propriété de fixer l'acide carbonique, détermine l'insolubilité du phosphate et du carbonate de chaux. Si l'alcalinité du milieu saponifie la lécithine, celle-ci favorisera la calcification par l'acide phosphorique provenant de sa décomposition et l'alcalinité du milieu déterminera la précipitation des phosphates à elle seule.

III. Les sels ammoniacaux amenés par osmose et fournis par la transformation de l'urée opèrent la métamorphose de la substance fondamentale osseuse (2).

IV. Les oxydations sont nécessaires à la transformation de la partie organique du cartilage. Lorsqu'elles sont insuffisamment actives, cette transformation est donc, rien que par ce fait, retardée ; mais comme le manque d'oxydations amène la présence des acides organiques dans l'économie et est accompagné d'une diminution dans la production intra-organique de l'urée, il en résulte plusieurs conséquences toutes funestes à la formation des tissus osseux :

1° La dissolution des sels de chaux par ces acides ;

2° La précipitation de la lécithine et le dépôt de graisses ;

3° L'impossibilité pour la lécithine de précipiter les sels calcaires en fixant l'acide carbonique ;

4° La substitution des sels de magnésie à une partie des sels de chaux déjà trop peu abondants ;

5° L'impossibilité de la substance fondamentale du cartilage de se transformer en osséine.

V. Dans le cas où le tissu osseux se forme non plus aux dépens du tissu cartilagineux, mais aux dépens du tissu muqueux ou conjonctif, aucune des conclusions précédentes n'est changée. Seulement, dans le cas du tissu conjonctif, il n'y a guère, au point de vue chimique, que la calcification qui soit caractéristique de la formation de l'os, puisque la matière organique de ce tissu donne de la gélatine comme l'osséine elle-même.

(1) On peut croire que la réaction alcaline et la présence des sels ammoniacaux détermineraient, en même temps qu'un dépôt calcaire, la précipitation de phosphate ammoniaco-magnésien puisque le sang renferme des sels magnésiens. Je ferai remarquer que cette précipitation ne se fait pas bien en solution étendue et sans ammoniaque en excès. Elle ne pourrait donc être ici que fort limitée. D'ailleurs, il est probable qu'elle se fait en partie puisque Frémy a découvert du phosphate ammoniaco-magnésien dans les os.

(2) Ceci a été démontré autrefois par C. Chabrié, *Ann. de chim. et de phys.* (7), III, numéro de décembre 1894.

VI. D'après tous ces faits, la présence du sang par ses éléments chimiques et histologiques est indispensable à l'ossification, qu'elle dérive de la transformation d'un tissu cartilagineux ou d'un tissu conjonctif ou muqueux. C'est ce que les histologistes admettent également, en partant d'investigations d'un genre tout différent, lorsqu'ils disent que les seuls cartilages ossifiables sont ceux qui contiennent des vaisseaux.

VII. Enfin, il n'est pas impossible au point de vue chimique d'observer la formation d'os dans un tissu susceptible de donner de la gélatine par la coction.

C'est, en effet, la conclusion à laquelle est arrivé Fleischer (1) en s'appuyant sur des observations personnelles et sur celles de ses prédécesseurs. Il pense qu'il peut se former de vrais os dans les fibres du tissu conjonctif tout à fait distinct du tissu appartenant à l'os et sans dépendance avec les os préexistants.

VIII. L'hygiène relative au développement des os chez l'enfant sain consistera donc à favoriser les combustions intra-organiques et à augmenter le nombre des globules du sang.

Enfin il paraît indiqué de leur fournir les éléments de la lécithine afin de favoriser l'élaboration de cette substance si nécessaire, d'après ce qui précède, au développement du système osseux.

J'ai le plaisir de constater que depuis le moment (1894-1895) où j'ai publié cette étude sur l'ossification, les recherches des cliniciens sont venues apporter une confirmation complète de ces considérations (2).

## Rôle général probable de la lécithine dans les phénomènes de la nutrition.

J'ai montré le rôle particulier que la lécithine paraît jouer dans la calcification. Je n'entends pas dire pour cela que la lécithine ne soit pas capable d'intervenir d'une autre manière dans les phénomènes de la vie, ni que l'acide phosphorique ne puisse agir physiologiquement sous une autre combinaison que celle qu'il affecte dans la lécithine.

Je crois donc indispensable d'examiner rapidement le rôle biologique de l'acide phosphorique et l'état sous lequel il paraît surtout assimilable.

O. Lœw (3) pense que c'est sous la forme de nucléine et de lécithine que se trouve l'acide phosphorique qui agit physiologiquement. Là où se trouve une prolifération plus active de cellules il y a accroissement dans le taux de l'acide phosphorique total ; et, comme on sait qu'il se forme plus de nucléine à l'endroit de la division cellulaire, on a le droit de penser que cet acide est surtout à l'état de nucléine. Les embryons ne peuvent donc pas se développer sans l'apport de l'acide phosphorique de la nucléine.

Quant à la lécithine, Lœw pense que son rôle principal consiste à introduire les matières grasses dans le protoplasma sous une forme plus soluble et facilement combustible. La graisse ne peut être, selon lui, introduite dans le corps telle que les aliments la fournissent, puisque chaque organisme possède sa graisse propre. Si l'on admet simplement qu'elle provient des savons résultant

(1) Fleischer, Formation d'os dans le tissu conjonctif (*Virchow's Archiv*, t. LXXX, p. 489).
(2) Voir Springer, *L'énergie de croissance*, 1901, Masson et Gauthier-Villars.
(3) Lœw, *Biol. Centralblatt*, t. XI, p. 268-281.

des glycérides ingérés saponifiés, on se heurte à une difficulté signalée par les expériences de Munk (1), qui ont montré que les savons injectés dans les veines, même en très petite quantité, déterminent des accidents mortels.

Je ne suis pas absolument convaincu par les arguments de ces savants, d'abord parce qu'on trouve de très faibles quantités de savons dans le sang, ensuite parce qu'il est possible d'admettre que les graisses introduites dans le tube digestif sont complètement brûlées au contact de la muqueuse intestinale (2) et que ce sont les matériaux de leur combustion qui servent à l'édification des graisses des tissus, qui seraient faites ainsi de toutes pièces dans les cellules. De plus, la lécithine du tube digestif est décomposée principalement par le suc pancréatique : donc elle n'intervient ni plus ni moins que les autres matières grasses venant de l'extérieur dans la production du tissu adipeux. Mais il est possible que ce soit la lécithine fabriquée dans l'organisme qui s'y transforme en graisse.

En tout cas, Maxwell (3) a démontré l'augmentation de la proportion de la lécithine dans la plante qui germe.

Une raison qu'on a invoquée pour montrer que la solubilité d'une matière grasse favorise la combustion physiologique est tirée de l'examen de ce qui se passe pour la cholestérine, qui donnerait en brûlant plus de calories que beaucoup de substances hydrocarbonées et qui ne subit pas, d'après Lœw, la combustion intra-organique ni dans les plantes, ni dans les animaux, à cause de son insolubilité.

Le même auteur s'est demandé si les sels minéraux de l'acide phosphorique pouvaient être assimilés. Il semble bien que le phosphate de chaux puisse concourir, directement ou en se transformant au contact des cellules, à l'alimentation de certaines plantes.

Lœw a fait ses expériences sur des algues (spirogyres) qu'il a placées dans des solutions riches et dans des solutions pauvres de phosphate de chaux.

Il a remarqué que celles qui étaient imbibées de liquides plus concentrés devenaient plus grandes, que leurs cellules étaient plus grosses, leur chlorophylle plus verte, leur amidon moins abondant, leur respiration plus active. Il a trouvé qu'elles contenaient plus d'oxalate de chaux, ce qu'il regarde comme une preuve de l'intensité de leurs oxydations.

Il semble donc bien démontré par ces expériences que le manque de phosphate atteint la fonction capitale du noyau cellulaire.

L'acide phosphorique peut donc agir physiologiquement de trois manières différentes : ou bien sous la forme de lécithine, dans laquelle il est soudé à des restes d'acides gras, ou bien sous la forme de nucléine, dans laquelle il est fixé à une substance de nature albuminoïde, enfin à l'état de phosphate de chaux, bien que ce dernier ne paraisse facilement assimilable que par les végétaux.

La nature chimique de la lécithine est bien connue. Elle représente le produit de la combinaison de 2 molécules d'un acide gras tel que l'acide stéarique, ou l'acide palmitique ou oléique, unies à 1 molécule d'acide phospho-

(1) Munk, *Maly Jahresbericht f. Thierch.*, t. XIX, p. 39 et t. XX, p. 33.

(2) On est en droit d'émettre l'hypothèse que les acides gras sont totalement brûlés au contact de la muqueuse intestinale, puisqu'on connaît l'ancienne expérience classique qui montre que le lactate de soude injecté dans les vaisseaux s'y transforme tout de suite en carbonate de soude. (Note de l'auteur.)

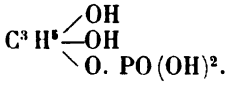
(3) Maxwell, *Chem. Centralblatt.*, 1891, t. I, p. 365.

glycérique et à 1 molécule de choline avec élimination de 3 molécules d'eau.

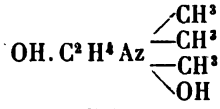
Cela résulte de la décomposition de la lécithine stéarique par l'eau de baryte, qui a donné les résultats qu'exprime la formule suivante (1) :

$$\underbrace{C^{44}H^{90}AzPO^{9}}_{\text{Lécithine.}} + 3H^{2}O = \underbrace{2C^{18}H^{36}O^{2}}_{\text{Ac. stéarique.}} + \underbrace{C^{3}H^{9}PO^{6}}_{\text{Ac. phospho-glycérique.}} + \underbrace{C^{5}H^{15}AzO^{2}}_{\text{Choline.}}$$

Les formules de l'acide phospho-glycérique et de la choline admises par tous les chimistes étant :

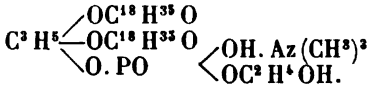


Acide phospho-glycérique.



Choline.

la formule développée de la lécithine stéarique est, avons-nous dit :



On a essayé de faire la synthèse de la lécithine, et si on n'y a pas encore complètement réussi, les travaux auxquels cette recherche a donné lieu ont permis au moins de connaître sa formule d'une manière approfondie.

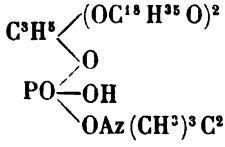
Franz Hundeshagen (2) est parti de la distéarine de la glycérine et l'a transformée par le pentoxyde de phosphore (anhydride phosphorique) en distéarine-glycérino-phosphorique. Pour cela il a fait réagir 20 grammes de la distéarine, composé qui fond à 76°,5, sur un poids égal d'anhydride phosphorique à 100°-110° pendant quelques heures.

Le produit obtenu fut purifié par des lavages à l'alcool froid et à l'alcool bouillant, puis transformé en sel de soude dont on put extraire l'acide. Cet acide se ramollit à 55°, fond à 62°,50, se dissout en petite quantité dans l'eau chaude et dans l'acide acétique étendu, mais est insoluble dans les acides minéraux dilués.

Les bases, l'alcool, l'éther, la benzine, le dissolvent facilement et l'abandonnent par refroidissement sous la forme d'un magma gélatineux formé d'aiguilles longues et fines.

Les acides et les bases le saponifient à l'ébullition en donnant de la glycérine, de l'acide phosphorique et de l'acide stéarique.

Hundeshagen a décrit plusieurs sels de l'acide qui présente ces propriétés. C'est celui de soude qui a été le plus complètement étudié. Le plus intéressant est le sel de neurine, à cause de l'isomérie qu'il présente avec la lécithine. La formule est en effet :



(1) Beaunis, *Nouveaux éléments de physiologie humaine*, t. I, p. 220.
(2) Franz Hundeshagen, *Journal f. prakt. Chem.*, t. XVIII, p. 219-255.

Ce composé curieux a été obtenu en faisant digérer de l'acide distéarine-glycéro-phosphorique avec une quantité correspondante de carbonate de neurine (choline) en solution alcoolique. L'évaporation de l'alcool fournit un résidu épais, pouvant être redissous dans l'alcool, donnant un mucilage avec l'eau, mais ne présentant pas l'aspect de la lécithine. Ses propriétés sont, en effet, différentes de celles de cette dernière. Ainsi, le chlorure de platine ne fournit que du chloro-platinate de neurine et non pas du chloro-platinate de lécithine.

Il ressort donc de ce beau travail que la lécithine n'est pas un sel de neurine de l'acide distéarine-glycéro-phosphorique. La neurine y est sans doute fixée, comme le pensait Strecker, au reste de l'acide phosphorique qui entre dans l'acide distéarine-glycéro-phosphorique par l'oxygène de l'hydroxyle du groupe oxéthyle.

C'est à cette même conclusion qu'est arrivé un autre expérimentateur E. Gilson (1), qui s'est simplement proposé de savoir par l'examen de ses propriétés si la lécithine était un sel de neurine, comme le disait Diakonow, ou un éther, ainsi que le soutenaient Strecker et Hundeshagen. Il a fait agir l'acide sulfurique à divers degrés de concentration (0,5; 1; 1,5; 10; 20; 50 p. 100) sur la lécithine et a constaté que l'action de cet acide était lente, différente de ce qu'elle serait en présence d'un sel, et que la neurine jouait dans la lécithine le rôle que joue un alcool dans un éther.

Je ne veux pas insister davantage sur la formule de la lécithine, qui ne me paraît plus sujette à discussion d'après l'examen de ces travaux. Je me propose de prouver que la lécithine se trouve à l'état de liberté ou de faible combinaison dans les végétaux et plus généralement dans un organisme formé de la juxtaposition de simples cellules toutes semblables entre elles, dans la levure de bière.

E. Schulze et A. Likiernck (2) ont montré, dans une série de communications, qu'on peut isoler de la semence des plantes une substance qui concorde par toutes ses propriétés avec la lécithine animale et qui donne, par sa décomposition, tous les mêmes produits de destruction : choline, acide phospho-glycérique et acides gras.

La présence de la lécithine dans la levure a été signalée d'abord par Hoppe-Seyler. Lœw était arrivé à des conclusions contraires qu'il maintint pendant quelque temps (3). Hoppe-Seyler prouva l'exactitude de ses premières recherches en isolant de la levure, soigneusement purifiée par des traitements successifs à l'éther, tous les produits de la saponification de la lécithine. Il montra même que 100 à 200 grammes de levure sont déjà très suffisants pour qu'on puisse y caractériser l'acide phospho-glycérique. Il est nécessaire d'opérer sur de plus grandes quantités si l'on veut en extraire la choline (4). O. Lœw finit par se ranger à l'avis de son contradicteur, dont il appuya même ensuite l'opinion (5); mais il fit voir que le procédé d'extraction

(1) E. Gilson, *Chem., Zeit. f. physiol. Chem.*, t. XII, p. 585-602.
(2) E. Schulze et A. Likiernck, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XV, p. 405, et *Berichte d. chem. Gesell.*, t. XIV, p. 71-74.
(3) Oscar Lœw, *Pflüger's Archiv f. die gesammte Physiol.*, t. XIX, p. 342-346.
(4) F. Hoppe-Seyler, *Zeit. f. physiol. Chem.*, t. III, p. 374-380.
(5) O. Lœw, *Pflüger's Archiv*, t. XXII, p. 62-68.

de la lécithine qui permet de la reconnaître dans la levure fraîche et de la caractériser par la présence de l'acide glycéro-phosphorique et par celle de la choline ne donne avec la levure vieille que des produits dont les réactions sont douteuses. C'est là le motif qui a sans doute conduit Lœw dans ses premières expériences à des conclusions inexactes, ce qu'on ne saurait lui reprocher puisqu'il l'a reconnu lui-même et qu'il a même ajouté qu'il regardait la lécithine comme faisant partie des éléments de la levure.

En étudiant les graisses végétales, H. Jacobson (1) a trouvé que dans les fèves de marais, dans les vesces, les pois, etc., les différents acides gras sont toujours accompagnés de lécithine et de cholestérine.

Dans quelques cas de dégénérescences graisseuses étudiés par Dastre et Morat, il est établi que les gouttelettes se colorant en noir par l'acide osmique qu'on trouve dans les tissus atteints d'altérations pathologiques ne sont pas composées de matières grasses proprement dites, mais de lécithine. Les tissus examinés provenaient de personnes malades à la suite d'empoisonnement par le phosphore ou atteintes de néphrites.

Il résulte de tous ces travaux que la lécithine joue un rôle physiologique important, puisqu'elle accompagne la cellule vivante en voie de prolifération ou de transformation pathologique.

J'ai dit que Maxwell (2) avait signalé sa présence dans les graines pendant leur germination. Il a donné des nombres frappants de la variation des quantités de lécithine contenues dans les semences de *Phaseolus vulgaris*. Lorsqu'elles sont mûres, ces semences en contiennent 0,933 p. 100; mais au moment de leur développement elles en renferment jusqu'à 3,230 p. 100. Enfin, le même auteur (3) fait remarquer que les œufs de poule, pendant la couvaison, sont le siège d'une transformation qui a pour but de faire passer l'acide phosphorique de la lécithine à l'état de phosphate dans les os du jeune poulet.

Cette dernière supposition paraît, en effet, vraisemblable à cause de la quantité relativement considérable de lécithine qu'on trouve dans l'œuf de poule (6,80 p. 100 du poids du jaune de l'œuf). Mais il faut penser qu'une certaine partie de la lécithine entrera dans la constitution du cerveau et de la substance nerveuse du poulet. Cependant, il paraît légitime d'admettre que le phosphore de la lécithine passe dans le tissu osseux, et cela se comprend facilement. J'ai insisté plus haut, d'une manière suffisante, sur les conditions de saponification dans la lécithine. J'ai montré que dans le cas où les liquides qui l'entourent sont suffisamment alcalins pour la saponifier, elle peut être brûlée et fournir de l'acide phosphorique qui donnera des phosphates, utilisables pour la calcification au même titre que ceux charriés par le sang.

Mais avant de résumer les divers modes d'action possibles de la lécithine, je désire dire quelques mots d'une autre espèce de substance phosphorée qui paraît avoir une importance considérable dans la genèse des tissus : la nucléine.

On a donné le nom de nucléine à une substance azotée et phosphatée qu'on extrait des globules de pus en les traitant par l'alcool bouillant qui leur enlève

(1) H. Jacobson, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XIII, p. 32-63.
(2) W. Maxwell, *American Chem. Journ.*, t. XIII, p. 16-24.
(3) W. Maxwell, *Ibid.*, p. 428-429.

la lécithine et la graisse et par le suc gastrique qui détruit les albuminoïdes proprement dits. Le résidu de ces manipulations est une matière dont la composition a été représentée par Miescher par la formule :

$$C^{29}H^{49}Az^{9}P^{3}O^{22}.$$

Leo Liebermann (1) a montré autrefois que les nucléines se comportent comme des mélanges d'acide métaphosphorique et d'albumine. Il a vérifié depuis ce fait par l'expérience suivante : il a épuisé un jaune d'œuf de poule par l'éther et l'alcool, puis a séché le résidu, l'a recueilli sur un filtre et lavé avec de l'acide chlorhydrique étendu. Les liquides de lavage contiennent de l'acide métaphosphorique et donnent avec l'albumine des précipités qui ont toutes les propriétés des nucléines. D'autre part, l'idée soutenue par Kossel que les corps xanthiques sont des éléments de la nucléine n'est plus admissible d'après les recherches de Liebermann, mais il en est tout autrement de l'hypoxanthine qui n'est pas simplement mélangée aux nucléines naturelles comme le sont la guanine et la xanthine. Il paraît probable que l'hypoxanthine provient, dans les nucléines, de l'adénine de Kossel ou de la carnine de Weidel, qui sont toutes deux facilement transformées en hypoxanthine.

D'après ces résultats, on voit que la nucléine n'a pas les caractères d'une substance chimiquement pure. Son procédé de préparation nous la montre comme un résidu de la préparation de composés mieux définis, facilement solubles dans les réactifs neutres; l'expérience de l'acide métaphosphorique additionné d'albumine prouve que les propriétés de la nucléine peuvent être celles d'un mélange ; enfin, la présence de l'hypoxanthine semble indiquer que la nucléine est une substance albuminoïde d'une espèce particulière en voie de décomposition, ou bien un produit résultant de la combinaison d'un corps de la série urique avec une substance phosphorée de nature inconnue.

Quoi qu'il en soit de sa constitution chimique, la nucléine telle que nous la connaissons présente un réel intérêt en biologie puisqu'elle est une des formes sous lesquelles l'acide phosphorique agit dans la vie de la cellule. J'ai dit que l'acide métaphosphorique mêlé à de l'albumine formait un précipité offrant les propriétés de la nucléine; on peut démontrer que ce n'est pas là qu'une apparence et que la nucléine renferme bien réellement les éléments de l'acide métaphosphorique. Liebermann a pu, en effet, extraire, à l'état de sel de baryte, cet acide de la nucléine de la levure (2).

Kossel (3) a divisé les substances indispensables de la cellule en quatre groupes qui sont :

1° Les albuminoïdes et la nucléine;

2° La lécithine;

3° La cholestérine;

4° Les matières inorganiques.

Les albuminoïdes sont simples ou composées. Aux dernières appartiennent

(1) Leo Liebermann, *Centralblatt f. d. med. Wissensch.*, 1889, p. 210-212 et 225-227.
(2) Leo Liebermann, *Pflüger's Archiv*, t. XLVII, p. 155-160.
(3) A. Kossel, *Du Bois-Reymond's Archiv, physiol. Abth.*, 1891, p. 181-186.

celles qui contiennent du phosphore comme la vitelline, la nucléine et la paranucléine. Sous la dernière expression, Kossel désigne celles qui ne contiennent aucune proportion de corps xanthique et qui se forment dans la digestion de la vitelline, de la caséine et de certaines matières albuminoïdes.

Les nucléines proviennent sans doute dans les cellules des vitellines ou des caséines.

Ainsi que l'ont montré les recherches de Aetmann (*Maly Jahresb.*, t. XIX, p. 17), les nucléines donnent, sous l'influence des bases, des acides riches en phosphore; ce sont les acides nucléinés dont l'analyse conduit à la formule $C^{17}H^{26}Az^6P^2O^{14}$ ou $C^{35}H^{36}Az^9P^3O^{22}$.

Comme la lécithine et la cholestérine se trouvent en aussi grande quantité dans les éléments riches en noyaux (par exemple les spermatozoïdes) que dans les formations pauvres en noyaux, Kossel conclut que ces matières sont assez régulièrement partagées entre le karyoplasma et le cytoplasma. Quant à ce qui concerne les éléments minéraux tels que le potassium, le sodium, le calcium, le magnésium et le chlore, il n'y a, suivant cet auteur, que le potassium qui doive être compté parmi les éléments primaires et sans doute parmi ceux du cytoplasma (1).

Avant de terminer ce chapitre par l'étude de l'action des ferments digestifs sur la nucléine et la lécithine, je veux parler d'un travail, qui traite de la découverte d'une substance azotée et phosphorée comme elles, signalée dans la muqueuse stomacale.

Leo Liebermann (2) a cherché des matières analogues à la nucléine dans la muqueuse de l'estomac du porc et y a trouvé un corps qui, à un premier examen, ressemblait à une combinaison de lécithine avec une substance albuminoïde. Il put extraire la substance contenant l'acide phosphorique par un épuisement prolongé avec l'alcool dans la partie de la muqueuse gastrique non digestible par le suc gastrique artificiel. La lécithine des extraits alcooliques fut caractérisée par ses propriétés physiques, par celle de donner de l'ammoniaque lorsqu'on la chauffait avec de la chaux sodée, et surtout par les résultats de l'action de la baryte. On obtint, en effet, après avoir séparé la baryte par les acides, des acides gras. Enfin, le corps examiné contenait beaucoup d'acide phosphorique.

Mais si le corps nouveau, signalé par Liebermann, présentait bien les réactions de la lécithine, il donnait également celles de l'albumine et contenait, en plus de l'azote, du phosphore et du carbone, du soufre, et même un peu de fer.

L'auteur lui a donné le nom de lécithalbumine, et a montré que la lécithine n'y était pas simplement mélangée à l'albumine, mais contractait avec elle une véritable combinaison. Pour le prouver, il a tiré des arguments de la résistance que la lécithine oppose, dans ce composé, aux moyens d'extraction (alcool et éther), sur ce fait qu'elle n'a pas été détruite par le suc gastrique, et surtout sur la concordance de la composition de deux échantillons de ce corps séparés par la précipitation fractionnée.

(1) *Maly Jahresb. f. Thierchem.*, t. XXI, p. 25.
(2) Leo Liebermann, *Pflüger's Archiv*, t. X, p. 25-54.

Voici en effet les nombres obtenus, calculés pour la substance considérée comme libre de cendres :

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Acide phosphorique | 6,27 p. 100. | 6,93 p. 100. |
| Azote | 9,47 — | 9,96 — |

et pour le carbone et l'hydrogène, on a trouvé :

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Carbone | 46,75 | 46,12 | 45,80 |
| Hydrogène | 6,53 | 6,22 | 6,79 |

Les trois échantillons qui ont servi à ces combustions provenaient de préparations et de fractionnements différents.

Il paraît donc raisonnable de croire avec l'auteur qu'on n'est pas en présence d'un mélange quelconque de lécithine et d'albumine.

Je n'ai pas besoin de faire remarquer combien ce résultat présente d'intérêt. Si la lécithine peut donner avec les matières protéiques des combinaisons définies, cela nous permet de concevoir une genèse nouvelle des combinaisons organiques phosphorées d'origine animale et aussi de donner à la lécithine un rôle histogénétique différent de ceux que nous connaissons déjà. Non seulement la lécithine pourrait, par son assimilation en nature ou par sa saponification, contribuer à la formation du tissu adipeux ; non seulement elle serait capable par sa propriété de fixer de l'acide carbonique et par celle de donner de l'acide phosphorique de contribuer à la calcification des cartilages, mais elle interviendrait dans l'édification des molécules possédant de nombreux groupements fonctionnels et presque tous les métalloïdes qui entrent dans la matière organisée. Nous aurions donc de ce fait une base pour rechercher la nature chimique de substances mal connues, comme celles qui entrent dans la constitution des nerfs et du cerveau par exemple. Mais je ne veux pas me laisser entraîner dans des considérations qui sortent trop des limites que je me suis tracées, et je terminerai l'analyse du travail de Liebermann par l'exposé des considérations par lesquelles il attribue un rôle important à la lécithalbumine sur les phénomènes dont la muqueuse stomacale est le siège pendant la digestion.

Il suppose que l'acidité du suc gastrique est due en partie à la lécithalbumine. Il appuie cette affirmation par ce fait que le lavage à l'eau de la muqueuse gastrique ne lui fait pas perdre sa réaction acide, ce qui ne se comprendrait pas si elle résultait uniquement de la présence de l'acide chlorhydrique.

Ce n'est pas que Liebermann nie la présence de cet acide dans la sécrétion des glandes de l'estomac. Il en donne au contraire une explication satisfaisante. Il pense que cet acide provient de la décomposition du chlorure de sodium par l'acide carbonique et il prouve que cette décomposition peut, en effet, se produire au moyen d'une expérience. Il fait passer un courant de gaz carbonique dans un mélange d'eau et de protoxyde de cuivre, puis, dans un mélange d'eau, de protoxyde de cuivre et de sel marin. Dans le premier cas, le liquide reste incolore, dans le second, il se colore par le chlorure de cuivre formé en dissolution dans l'eau. L'acide chlorhydrique dans la muqueuse gastrique vient à sa surface et s'écoule dans l'estomac, en même temps qu'une

certaine proportion se dirige dans l'autre direction vers les vaisseaux lymphatiques et les veines, ce qui paraît admissible si l'on se rappelle que l'urine est plus acide peu de temps après l'ingestion des aliments. Mais le carbonate alcalin qui semble avoir pris naissance par la décomposition de l'acide carbonique sur le chlorure de sodium, que devient-il? Pourquoi n'est-il pas éliminé par les urines, en même temps que l'acide chlorhydrique, dans les premiers moments de la digestion?

C'est, nous dit Liebermann, que la lécithalbumine en retient la base, la soude, à l'état de lécithalbuminate de soude, ce que l'on peut admettre, puisqu'il a prouvé que la lécithalbumine a une réaction acide, et que ce sel d'une espèce nouvelle pouvait exister. Après la digestion, l'acide carbonique du sang décomposerait le lécithalbuminate de soude, restituant ainsi à la circulation le carbonate de soude que sa grande diffusibilité entraînera rapidement dans les urines. En fait, l'acide carbonique est bien capable de s'emparer de la soude combinée à la lécithalbumine. Seulement, on ne voit pas tout de suite pourquoi cette réaction ne se produit pas au moment même de la digestion. Cela peut-il se comprendre par cette considération que, au moment où l'estomac contient les aliments, sa muqueuse est dans un état de congestion qui a pour effet de produire un gonflement des éléments des cellules qui s'oppose à ces réactions, gonflement dont la réalité a été démontrée par Heidenhain?

Je ne sais pas si cette explication paraîtra suffisante aux biologistes. Pour moi, je ne la trouve pas contraire aux lois de la chimie, et je laisse le lecteur conclure sur la valeur physiologique des explications de Liebermann, dont le travail me paraît, en tout cas, intéressant et bien conduit au point de vue chimique.

Je ne veux pas m'étendre plus longtemps sur l'histoire des composés organiques phosphorés, qui jouent assurément un rôle de premier ordre dans l'économie; mais j'ai parlé de l'influence des ferments sur la saponification de la lécithine. Je dois donc préciser sur ce point l'état de nos connaisances en rappelant rapidement les expériences qui ont été faites sur la digestion des nucléines et lécithines.

A. Bokay (1) a préparé de la nucléine en l'extrayant du pus, d'après le procédé de Miescher, et l'a abandonnée à l'action d'une solution de trypsine, à la température de 40°, pendant un temps qui varie de cinq heures à vingt-quatre heures et plus.

La trypsine provenait du pancréas de bœuf, et sa solution était exempte d'acide phosphorique. Enfin, on avait ajouté au mélange un peu de carbonate de chaux pour neutraliser l'acide phosphorique qui pouvait provenir de la digestion de la nucléine. Dans une expérience, on remplaça le carbonate de chaux par la soude (?).

Quelles que fussent les variations de la manipulation, le résultat fut dans toutes le même : on put extraire la nucléine inaltérée du mélange.

On pouvait donc conclure que la nucléine ingérée n'est pas assimilée et qu'elle passe dans les matières fécales. Bokay fit des expériences pour la

(1) A. Bokay, *Zeitschrift f. phys. Chem.*, t. I, p. 157-164, et *Maly Thierchem.*, t. VII. p. 280.

déceler dans les excréments et conclut de ses expériences que presque toute la nucléine ingérée traverse le tube intestinal sans être résorbée.

Pour la doser, il épuisa les matières fécales par l'alcool méthylique, par l'éther, et par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que les solutions de cet acide ne continssent plus la moindre trace d'acide phosphorique, ce dont on s'assurait en les incinérant avec de la soude et du salpêtre et en recherchant le phosphore dans les cendres. Le résidu de ces traitements ne contenait évidemment plus de lécithine ni de phosphates minéraux. S'il contenait de l'acide phosphorique, celui-ci ne pouvait provenir que de la nucléine. Il fut dosé à l'état de pyrophosphate de magnésie. C'est en opérant ainsi que Bokay obtint pour la quantité d'acide phosphorique de la nucléine éliminée en un jour par un chien les nombres suivants : $0^{gr},8355$ ; $1^{gr},8023$ ; $1^{gr},0134$ ; $0^{gr},9123$ et $1^{gr},3507$.

La nourriture était variée : un jour elle consista en un demi-kilogramme de viande ; un autre, en sept jaunes d'œufs ; d'autres fois, la viande et les œufs furent remplacés par du pain noir et du froment, sans que la quantité de nucléine éliminée parût varier beaucoup. Donc la nucléine existe normalement dans les excréments.

Mais si le phosphore de la nucléine ne paraît guère assimilable, il en est autrement de celui de la lécithine, ainsi qu'il résulte de travaux faits à plus de dix années d'intervalle par Bokay et par K. Hasebrœck. Le premier a montré, il y a environ trente ans, qu'une solution acide de pepsine décompose la lécithine et que le ferment pancréatique des matières grasses la saponifie rapidement et totalement, puisque l'éther n'enlève aux produits de la digestion de la lécithine par ce ferment que des quantités imperceptibles de produits phosphorés, tandis que l'eau en extrait de l'acide phosphorique provenant des glycéro-phosphates de chaux. (On avait ajouté un peu de carbonate de chaux au liquide au sein duquel la lécithine était attaquée.)

De plus, si l'on traite les matières fécales par l'éther et l'alcool, on ne leur enlève pas de lécithine, et si on les traite par l'eau, on ne leur retire pas de glycéro-phosphates.

K. Hasebrœck (1) n'a pas fait que confirmer les conclusions de Bokay. Il s'est demandé ce que devenaient les produits de dédoublement de la lécithine. Il a conclu que les acides gras étaient en partie résorbés, et par conséquent assimilés, et en partie éliminés par l'intestin sous la forme de sels de chaux.

L'acide glycéro-phosphorique ne subit que très difficilement la putréfaction, même après plusieurs mois ; il n'est donc pas détruit, et comme on ne le trouve pas dans les excréments, on peut admettre qu'il est résorbé.

Il reste la neurine à considérer comme le dernier des termes de la destruction de la molécule de la lécithine. Cette base organique subit la putréfaction et donne de l'acide carbonique, du méthane, de la méthylamine et de l'ammoniaque. Hasebrœck put obtenir, par la fermentation de la lécithine, 1 litre de gaz qu'il analysa. Il vit que le gaz des marais pouvait former de 30 à 82 p. 100 (selon les conditions de la fermentation) de la totalité des produits gazeux recueillis.

(1) K. Hasebrœck, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XII, p. 148-162.

On comprend donc pourquoi on ne retrouve pas de lécithine dans les matières fécales, mais l'on voit que cela ne tient pas à ce qu'elle est assimilée: elle est totalement détruite, et seuls l'acide glycéro-phosphorique et une partie des acides gras qui entraient dans sa composition sont assimilés.

Mais je m'arrête, avec la pensée que ces quelques documents relatifs à des produits qui intéressent l'histoire chimique de l'ossification, et qui justifient l'emploi que l'on a fait dans ces dernières années de la lécithine comme aliment de croissance, ne sont pas superflus, mais ne comportent pas de plus complets développements.

## Essai des corps gras.

Les graisses et les suifs sont falsifiés avec de l'eau, du chlorure de sodium, de la fécule, du kaolin, du sulfate de baryte, du carbonate de plomb, etc.

**Essais des huiles.** — *Essais physiques.* — 1° Par l'*oléomètre Lefebvre*, on opère à + 15° ; la densité de l'eau étant prise pour unité, on a déterminé la densité des huiles.

Au-dessus de + 15° on corrige les densités trouvées en leur ajoutant 0,001 par 1° centigrade.

2° *Par l'oléomètre de Gay-Lussac.* — Heydenreich a proposé cet appareil pour déterminer la densité des huiles à 15° (celle de l'eau prise pour unité).

3° *Procédé par l'acide sulfurique.* — Maumené et Fehling ont classé les huiles d'après la température obtenue en les mélangeant en poids déterminé avec un volume déterminé d'acide sulfurique à 66° Baumé.

Avec les huiles siccatives on a une température plus grande qu'avec celles qui ne le sont pas et même on note un dégagement de gaz sulfureux.

4° *Procédé de l'oléoréfractomètre Amagat et Jean*: — C'est un réfractomètre dans lequel l'huile est introduite entre des glaces formant un angle: on a donc un prisme d'huile.

Chaque huile a une déviation caractéristique de sa pureté.

On opère à + 22° au moyen d'un bain d'eau entourant l'appareil et maintenant l'huile (introduite à 22°) à cette température.

Le rayon réfracté par l'huile d'olive se dirige à *droite* du zéro de 1° à 2° de la division que porte l'oculaire, l'huile de lin de 54°, l'huile de colza de 18°; toutes les huiles végétales à droite. Les huiles de pied de mouton, de bœuf, de cheval, de spermacéti dévient à gauche.

Il est bon de traiter l'huile par l'alcool chaud avant de l'essayer, et quelquefois de la traiter par l'acide sulfurique si elle n'a pas été épurée. Il faut, de plus, toujours prendre aussi la densité.

5° *Essai de la viscosité.* — De nombreux appareils ont été imaginés par Engler, Sayboldt, Redwood pour déterminer la viscosité. Tous sont basés sur la mesure du temps que met à s'écouler par un orifice capillaire (au maximum de 2 millimètres de diamètre) une quantité déterminée de matière grasse. Des dispositifs spéciaux permettent de maintenir la température constante pendant la durée de l'expérience.

6° *Essai par le spectroscope.* — Chautard (analyse des beurres) a basé une classification sur l'analyse spectrale, car on a remarqué que l'addition d'une

huile animale à des huiles végétales donne les bandes d'absorption de la chlorophylle qui permettent donc de les déceler.

## Essais divers.

*Procédé Heydenreich et Penot.* — On met quelques gouttes d'huile dans un verre de montre, puis quelques gouttes d'acide sulfurique ; on agite ou on n'agite pas, on regarde la coloration ; on essaye ainsi les huiles.

M. Penot prend 20 gouttes d'huile et 1 goutte d'acide sulfurique saturé de bichromate de potasse.

*Procédés Cailletet.* — Il y en a quatre.

On observe les colorations de la mousse et de l'huile dans les conditions suivantes :

1° $SO^4H^2$ aqueux chaud + $AzO^3H$ concentré + huile, pendant trente secondes.

2° $AzO^2$ dissous dans $AzO^3H$ à 10° et 12° pour les huiles d'olive, de sésame, d'arachide, et 16° à 20° pour l'huile de colza.

3° 20 grammes d'huile, pendant cinq minutes au moins à 100° + $AzO^2$ produit par 10 gouttes $AzO^3H$ (= $0^{gr},45$) et 10 grammes $SO^4H^2$ ($0^{gr},25$) ; on mesure le temps de la solidification complète.

4° 1 centimètre cube de mercure + 12 centimètres cubes $AzO^3H$ + 4 centimètres cube d'huile. Ici, c'est surtout la coloration de la mousse qui est observée.

*Procédés Château.* — Ces procédés sont fondés sur les réactions colorées dont on peut s'habituer à se servir pour reconnaître certaines huiles.

1° $CaS^2$ donne ou ne donne pas un savon jaune ;

2° $ZnCl^2$ sirupeux produit des colorations diverses ;

3° $SO^4H^2$ ordinaire, colorations diverses ;

4° $SnCl^4$ fumant, colorations diverses ;

5° $PO^4H^3$ sirupeux à froid et à chaud, colorations diverses ;

6° Nitrate acide de mercure avec ou sans acide sulfurique provoque des réactions différentes avec les diverses espèces d'huiles.

*Procédé pour reconnaître la pureté des huiles de coprah (coco) et de palmiste* (Milliau). — Le procédé est fondé sur la propriété de l'huile de coprah pure d'être soluble à 30°-31° centigrades dans 2 volumes d'alcool absolu et sur la propriété de l'huile de palmiste d'être soluble dans le volume double d'alcool absolu à la même température.

Ces deux huiles ne sont plus solubles dans ces mêmes conditions si elles contiennent des huiles d'arachide, de sésame, de maïs, etc.

*Procédé pour savoir si les huiles sont falsifiées par des substances résineuses.* — Smith fait bouillir quelques minutes avec de l'alcool à 90° de concentration, laisse refroidir, décante l'alcool et l'additionne d'une solution alcoolique d'acétate de plomb. Si on obtient un précipité blanc caillebotté, c'est qu'il y a une substance résineuse dans le mélange.

Jungt reconnaît les *huiles* de *résines* dans une huile à examiner en agitant cette huile avec 9 volumes d'alcool à 91° de concentration (le tout occupant 100 volumes, tube gradué). On laisse reposer vingt-quatre heures, l'*huile* se dépose, et si son volume est diminué, c'est à cause de la disparition des

huiles de résines qu'elle contenait et qu'on peut retrouver dans l'alcool en l'évaporant.

**Essai des graisses et des suifs.** — Les fraudes grossières consistent en sultate de baryte, kaolin, carbonate de chaux, fécule. En faisant bouillir avec de l'eau chaude, les impuretés tombent au fond.

On fraude en ajoutant de l'eau soit seule, soit sous forme de carbonate de soude hydraté. On mesure l'eau en chauffant à 110°-115° un poids de 80 grammes de graisses, et en prenant la perte de poids.

Le carbonate de soude se retrouve à l'incinération.

Les graisses d'os renferment du carbonate et du phosphate de chaux; les suifs renferment des *membranes*.

On dissout ces graisses dans l'éther ou le sulfure de carbone; le *résidu* est pesé.

Afin d'éviter les mélanges de graisses de basse qualité, on est convenu que les graisses et les suifs doivent avoir pour leurs acides saponifiés le point de fusion de 43°,5; le prix croît si le point de fusion croît et baisse s'il diminue.

Un bulletin d'essai indique :

1° L'humidité ;

2° Les impuretés ;

3° Le point de solidification des acides gras.

Pour cette dernière donnée on emploie les proportions arrêtées par MM. Dalican et Jean. On opère sur 50 grammes.

Chevreul a fait un tableau de la correspondance des points de fusion avec les proportions relatives de l'acide oléique et des acides solides.

Dans l'*essai de Crismer* (ou de la température critique de dissolution) il s'agit de déterminer la température au-dessus de laquelle un corps gras et son dissolvant (le plus souvent de l'alcool) forment un mélange homogène.

On fait cette détermination en laissant refroidir un mélange d'alcool et de corps gras porté à une température suffisante pour obtenir l'homogénéité et en notant le point où le mélange se trouble. (Voir Crismer, *Bulletin de l'Association belge des chimistes*, 1896.)

On préfère souvent prendre le point de fusion des acides provenant de la saponification que celui de la graisse elle-même afin d'obtenir plus de précision dans la mesure. Cependant, on arrive à des résultats suffisants par les méthodes de Pohl et de Redwood.

La première consiste à couvrir le réservoir d'un thermomètre d'une couche du corps gras en le trempant dans cette graisse fondue et en le retirant rapidement, en laissant cette couche se solidifier, puis en plongeant le thermomètre dans un bain d'air et notant la température à laquelle une goutte de graisse tombe fondue de l'extrémité inférieure du réservoir du thermomètre.

La méthode de Redwood consiste à mesurer la température à laquelle une goutte solidifiée de graisse placée sur du mercure vient à s'étaler sur ce mercure lorsqu'il est doucement chauffé.

On fait dans l'industrie certains essais que nous mentionnerons rapidement en renvoyant le lecteur qui désirerait connaître la question dans tous ses détails au livre très complet de M. Lewkowitsch (1).

(1) LEWKOWITSCH, *Chemical analysis of oils and fats.*

On détermine d'abord la *proportion d'acides gras libres* puis l'*indice de saponification* ou nombre de Köttstorfer, nombre qui s'obtient en mesurant la quantité d'alcali nécessaire pour neutraliser la totalité des acides gras.

On mesure l'*indice d'éther* en déterminant la proportion de triglycérides ou éthers contenus dans un corps gras.

L'*indice* de *Reichert*, de *Meissl*, de *Volny* est l'évaluation de la quantité des acides gras volatils.

L'*indice de Hehner* revient au dosage des acides gras insolubles.

L'*indice d'acétyle ou de Benedikt* est la mesure de la proportion des alcools libres.

La mesure de l'*indice d'iode ou de brome* revient à doser les acides gras non saturés.

## Appareil facilitant la séparation des principes organiques naturels.

L'appareil que j'ai imaginé et qui est représenté ci-contre est destiné à permettre une séparation facile des divers groupes de produits organiques naturels d'après leurs propriétés fondées sur leur état physique dans les limites de température comprises entre — 20° et + 100° (on pourrait, au besoin, opérer dans de plus larges limites, mais le cas ne se présente guère).

Ses principaux avantages consistent en :

1° La facile décantation des diverses couches liquides superposées, au moyen d'un tube T, mobile dans le bouchon B, et dont on peut faire effleurer l'extrémité supérieure successivement avec la partie supérieure de chacune de ces couches, dont le contenu s'écoule par la partie inférieure du tube (en enlevant le petit bouchon *b*) et peut être ainsi recueilli séparément.

Cette décantation de chaque couche ne pourrait pas être effectuée au moyen de l'entonnoir à décantation ordinaire, dans le cas où la présence d'un dépôt d'un corps solide viendrait à en obstruer le robinet. Cela revient à substituer la décantation par la partie supérieure à celle par la partie inférieure qui se pratique habituellement dans la séparation des liquides.

Fig. 263. — Appareil de M. C. Chabrié pour la séparation des produits organiques.

On peut ainsi séparer quantitativement les acides gras, insolubles dans l'eau, ou des glycérides liquides à la température de l'expérience et plus légers que l'eau, d'une solution aqueuse d'éléments solubles dans l'eau et des composés solides insolubles plus denses que l'eau.

2° La facile séparation de la majeure partie du liquide qui surmonte le préci-

pité avec les composés solides insolubles dans l'eau dont il est formé et qui sont réunis dans la partie inférieure de l'appareil.

3° La facilité que l'on a pour recueillir le précipité lui-même (et le liquide qui le baigne). Il est, en effet, aisé de rincer, avec une fiole à jet, le vase V qui, lorsqu'il est séparé du couvercle C, auquel il est réuni par un anneau N de liège ou de caoutchouc. Ce vase est largement ouvert par sa partie supérieure, ce qui permet à l'opérateur d'aller chercher directement les parties du précipité qui adhèrent au verre, opération qui n'est pas facile lorsque l'on opère dans un ballon ou dans une fiole. On voit de plus que ce précipité n'est pas en contact avec les huiles qui, plus légères que l'eau, ont été séparés de la solution aqueuse qui mouille le précipité. Ceci est fort avantageux pour obtenir les composés insolubles dans un état physique qui permette leur lavage.

4° L'avantage d'opérer en vase clos, ce qui permet de recueillir les gaz qui se dégagent par le tube T′ avant de déboucher le tube T pour séparer les liquides entre eux et les liquides des solides.

5° L'assurance que l'on a de condenser les vapeurs des liquides qui émettent des vapeurs à la température de l'expérience, au moyen du réfrigérant R; de connaître la température du liquide au moyen du thermomètre *t*; d'agiter les diverses parties du mélange au moyen de l'agitateur A; d'opérer, dans de très larges limites de température, au moyen du vase en cuivre M, qui peut servir de bain d'huile, de bain-marie à niveau constant ou de vase à mélange réfrigérant selon les cas.

Il est bien évident qu'en faisant construire cet appareil, d'après un modèle construit par moi, par M. Berlemont, je ne prétends pas avoir fait autre chose que d'avoir réuni dans un seul instrument la plupart des avantages que présentent plusieurs des objets de laboratoire destinés aux mêmes usages. Je puis dire qu'il m'a fourni de bons résultats dans des analyses difficiles sous la forme que je lui ai donnée et qui est représentée ici ; c'est pourquoi j'ai voulu le faire connaître aux personnes appelées à exécuter des séparations de produits différant par leur état physique.

Cet appareil a été utilisé pour la séparation de substances organiques naturelles; il pourrait évidemment servir dans la pratique de l'analyse minérale (1).

## Alcalis employés en savonnerie.

On les divise en deux groupes :

1° **Les soudes.** — Soude brute, sel de soude raffiné carbonaté, sel de soude raffiné caustique, sel de soude carbonaté pur; cristaux de soude ; soude caustique.

2° **Les potasses.** — Potasse brute de betteraves, raffinée, brute de suint, raffinée de suint, artificielle ou de transformation, caustique.

*Soude brute.* — C'est la soude Leblanc avant lessivage. La masse contient 38,5 à 44,8 du sel $CO^3Na^2$ et 27,34 à 29,96 de sulfure de calcium.

Après lessivage, on a une *solution* contenant : $CO^3Na^2 = 20{,}50$, $NaOH = 3{,}30$; $H^2O = 73{,}00$.

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3e série, t. XIX, p. 100, 1898.

Dans le résidu insoluble, ou charrée, restent : $CaS = 29,0$; $CO^3Ca = 16,97$ ; $CaO = 10,94$ ; $H^2O = 27,60$.

La *soude brute* sert pour préparer les lessives pour savons de Marseille.

*Sel de soude raffiné carbonaté.* — Ce sont les sels de soude carbonatés (souvent sels pêchés). Ils renferment 76,7 à 95,39 p. 100 du sel $CO^3Na^2$, $NaCl = 2$ à 12 p. 100 ; $H^2O = 1$ à 3 p. 100.

Ce sel est appelé *Soda Ash* par les Anglais qui en exportent beaucoup.

*Sel de soude raffiné caustique.* — C'est un sel de soude ordinaire traité partiellement par la chaux, et dont la solution claire a été évaporée. Le sel de Chauny renferme 62,93 p. 100 du sel $CO^3Na^2$ et 17,55 p. 100 d'hydrate NaOH environ. On le fraude avec du sel marin. On n'a pas d'intérêt en savonnerie à employer le sel de soude raffiné caustique.

*Sel de soude carbonaté pur.* — C'est le carbonate de soude à l'ammoniaque livré en poudre fine et blanche; il est avantageux parce qu'il procure une économie sur la soude employée à cause de son haut titre et de son prix relativement faible.

La soude à l'ammoniaque renferme : $CO^3Na^2 = 99,3$ p. 100.

Elle se dissout facilement et donne des lessives pures.

Elle est régulière dans son titre.

*Cristaux de soude.* — C'est le carbonate cristallisé. C'est ou bien la soude Leblanc ou bien la soude à l'ammoniaque dissoute de manière que la solution marque 35° Baumé, puis mise à cristalliser. On dissout à 80°.

Théoriquement le produit doit contenir : $CO^3Na^2 = 37,06$ p. 100.

Pratiquement, il contient 35,5 p. 100 et 8 à 10 p. 100 du sel $SO^4Na^2$ ajouté pour rendre les cristaux plus durs.

*Soude caustique.* — Elle renferme 75,4 à 92,4 p. 100 de l'hydrate NaOH avec un peu des sels $CO^3Na^2$, NaCl et $SO^4Na^2$.

Elle est expédiée dans des cylindres en tôle mince qui pèsent 9 kilogrammes vides, et 300 kilogrammes (au plus) pleins. On distingue trois qualités :

La soude caustique au titre pondéral 60 — 62.
— — — 70 — 72.
— — — 75 — 76.

Le titre pondéral, cela veut dire la proportion pour cent du produit en oxyde $Na^2O$. Sa solution saturée à froid renferme 36,8 p. 100 de l'oxyde $Na^2O$ et sa densité est 1,5. Elle bout à +130°.

*Potasse brute de betteraves.* — Dubrunfaut a retiré le premier la potasse des vinasses provenant de la fermentation et de la distillation des mélasses de betteraves. On évapore ces liquides jusqu'à 40° Baumé, puis on les met dans un four. Ils s'enflamment et brûlent. On défourne la masse incandescente qui contient 29,7 à 51,2 p. 100 de $CO^3K^2$ + 10,4 à 21 p. 100 de $CO^3Na^2$ + 6 à 19 p. 100 de KCl + 8 à 17 p. 100 de $SO^4K^2$.

C'est la potasse brute.

*Potasse raffinée de betteraves.* — C'est la précédente reprise par l'eau et soumise à des cristallisations fractionnées permettant de séparer le carbonate des autres sels. Puis, on évapore et on calcine les lessives ainsi purifiées.

On livre ainsi des potasses raffinées à 70 p. 100, etc., jusqu'à 88-92 p. 100 du sel $CO^3K^2$.

*Potasse brute de suint.* — Elle est obtenue par lavage des laines en *suint*. Le *suint* c'est, on le sait, la matière grasse provenant de la sueur des moutons.

Les eaux de lavage de densité 1,18 sont traitées comme les vinasses pour potasse brute.

Elle contient 70,25 à 82 p. 100 du sel $CO^3K^2$ et 2 à 3,8 p. 100 de carbonate de soude.

*Potasse raffinée de suint.* — On concentre la précédente à 40 ou 50° Baumé. A froid les sels KCl et $SO^4K^2$ se déposent. L'eau mère contient $CO^3K^2$ avec 1,25 p. 100 de $CO^3Na^2$ et 1,5 p. 100 de silicate de potasse, 2 à 2,5 p. 100 de KCl et de $SO^4K^2$ et 92 p. 100 de $CO^3K^2$. Cette potasse et la suivante sont peu employées en savonnerie.

*Potasse artificielle ou de transformation.* — Elle provient d'une opération analogue à celle qui est faite avec le sulfate de soude pour la soude Leblanc. L'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de potassium produit le sulfate de potasse $SO^4K^2$ qui, calciné avec de la craie et du charbon, puis lessivé et calciné, donne le sel $CO^3K^2$ au titre de 91,25 à 93 p. 100.

*Potasse caustique.* — Elle résulte de la même opération que la soude caustique. Elle est chauffée jusqu'à 300° (et quelquefois plus) et coulée. Trois qualités : 60 à 65 p. 100 KOH ; 75 à 80 p. 100 KOH ; 80 à 85 p. 100 KOH.

Elle est déliquescente. Sa densité est 2,1 à l'état solide.

**Essais des alcalis.** — C'est l'alcalimétrie, c'est-à-dire l'évaluation de la quantité d'*alcali* (libre ou carbonaté) contenu dans une soude ou dans une potasse.

Le principe est d'ajouter un certain nombre de centimètres cubes de liqueur titrée d'acide ($SO^4H^2$) dans une solution contenant un poids déterminé de l'échantillon à essayer en présence du tournesol dont le virage indique le moment de s'arrêter.

On fait un *litre* de solution contenant 100 grammes d'acide sulfurique à 66° Baumé à 15°. C'est la liqueur normale.

On emploie deux méthodes : celle de *Descroizilles* et celle de *Gay-Lussac*.

1° *Méthode de Descroizilles.* — On recommande de peser vite la soude qui est très hygroscopique.

On opère sur 10 grammes de solide qu'on pulvérise finement et mêle à de l'eau qui avec les eaux de rinçage du mortier et du pilon doit donner un volume de 100 centimètres cubes. Puis on filtre. On prend un demi-décilitre et on le sature avec la liqueur normale d'acide mise dans un tube gradué et divisé en cent parties de un demi-centimètre cube chacun. Le nombre de divisions diminué de une unité (supposée mise en trop), est le litre de la soude ou de la potasse essayée. On comprend que le titre puisse alors être supérieur à 100 dans le cas de la soude pure.

2° *Méthode de Gay-Lussac.* — On opère sur un poids tel que si la soude ou la potasse étaient pures et à l'état d'oxyde, l'acide des 100 divisions de la burette serait employé à le saturer, soit 3$^{gr}$,160 pour la soude et 4$^{gr}$,816 pour la potasse.

On aura donc une indication du rapport entre l'alcali contenu dans l'échantillon et celui qui y pourrait être au maximum en sachant que ce rapport a

pour numérateur le nombre de divisions de la burette d'acide et pour dénominateur 100.

On a fait des tables de correspondances des indications Descroizilles et Gay-Lussac.

### Eau.

Les matières en suspension ne nuisent pas en savonnerie (sauf les limons très épais). Les sels calcaires ne gênent guère pour fabriquer le savon (mais seulement pour l'employer) parce que ces sels sont éliminés par les lessives qui les précipitent avant l'introduction des matières grasses, mais il y a dépense trop forte en lessive.

Les eaux chlorurées et sulfatées solubles sont nuisibles. Ainsi, l'eau de mer est mauvaise. Ces eaux enrichissent les lessives en sels neutres et précipitent le savon en grains.

Naturellement, il faut purifier l'eau pour les chaudières comme pour toutes les autres industries.

### Chaux.

La chaux grasse n'a que peu de matières étrangères. La chaux maigre en contient un assez grand nombre.

Les chaux *très grasses* sont de Vaugirard et de Carrare, les *grasses* de Lagneau, les *médiocrement grasses* de Vichy, les très maigres de Calviac et Villefranche.

En savonnerie, on recherche les *très grasses*; plus la chaux *foisonne* par l'eau, meilleure elle est.

Elle doit se dissoudre sans résidu dans l'acide chlorhydrique étendu.

Rigby utilise le carbonate de chaux, résultant de la caustification des alcalis, à l'obtention d'un ciment excellent moins cher que le ciment de Portland.

Il mélange pour cela ce sel avec de l'eau et de l'argile et le dessèche puis le calcine en le mélangeant en couches avec le coke. Le résultat est bon.

### Chlorure de sodium.

Nous l'avons étudié assez complètement dans l'industrie de la soude. Il nous reste cependant à rappeler l'opinion de Balard (Exposition universelle de 1855) qui disait que celui qui avait pensé à précipiter le savon de soude par le chlorure de sodium ou par des lessives en contenant pour obtenir ce que l'on appelle des savons levés sur gras, avait fait une découverte réelle parce que, par ce moyen, on précipite le *savon pur* qui abandonne dans les lessives qu'il surnage toutes les matières étrangères.

Les fabricants de savons peuvent employer, par autorisation des contributions indirectes, du sel dénaturé sous la surveillance des employés de l'administration.

Si la présence des employés est nécessaire tout le temps, leur traitement est remboursé à l'administration par les fabricants.

Si la permanence n'est pas nécessaire ou est trop onéreuse, le fabricant

paye 1 franc par 100 kilogrammes de sel ; mais la dénaturation doit se faire en présence des employés, de la manière suivante :

On dissout le sel dans une lessive de soude marquant 16° Baumé et on prend 4 hectolitres de lessive pour 100 kilogrammes de sel, et la solution ainsi faite reste vingt-quatre heures sous la clef des agents avant de servir.

Si on ne veut pas dénaturer ainsi, on peut verser le sel directement dans la pâte à savon, mais il faut le faire devant les agents, et ceux-ci ne peuvent pas s'absenter tant que le sel n'est pas absolument dissous.

## SAVON DE MARSEILLE

### Matériel.

Les usines les mieux installées sont celles de savon blanc. D'ailleurs, le matériel de savons marbrés est le même.

Nous décrirons en deux mots la *Savonnerie Vve Charles Morel* nommée la « Rose-Antonie-Laure », où l'on fabrique les marques de *la Bonne Mère* et du *Sacré-Cœur*.

Elle comprend sept corps de bâtiment :

Deux servent à la trituration de la soude brute et la préparation des lessives. La trituration se fait par des concasseurs à vapeur ; la préparation des lessives dans des réservoirs dits *barquieux*, au nombre de cent. Elles s'écoulent dans trente-quatre autres réservoirs dits récipients pouvant contenir 430 000 litres de lessive. Des wagonnets circulent autour des barquieux.

*Deux corps de bâtiment* servent à la *cuisson* de la pâte faite dans vingt chaudières de $3^m,25$ de diamètre sur $3^m,50$ de profondeur.

Il y a sept générateurs de vapeur de trois cents chevaux-vapeur qui fournissent la chaleur aux chaudières et la force à deux machines de seize chevaux activant douze pompes et les concasseurs de soude.

*Trois corps de bâtiment* sont employés aux mises en coulage (19 mises de 1 500 mètres carrés de surface ensemble) représentant plus de 100 000 kilogr. : puis il y a les magasins d'emballage ; moulage (au premier étage), séchoirs de 550 mètres carrés, deux tables mécaniques qui coupent automatiquement les savons préparés pour être moulés et douze presses qui façonnent les morceaux.

Les caisses emballées sont de cent morceaux de savon.

On pourrait citer aussi la savonnerie Baron fils dite la « Micheline-Émilie » qui produit la marque *la Tulipe*.

Les appareils employés en savonnerie sont les .

1° *Générateurs de vapeur.*

Le générateur Collet est bon.

2° *Machine à vapeur.* — Elle peut être faible, jamais de plus de vingt chevaux, autant que possible horizontale et à organes peu compliqués. Rien de spécial à cet égard. Le système Fouché a donné de bons résultats.

3° *Concasseur de soude brute. Système Weid-Knecht.* — Il se compose d'un bâti en fonte aciérée formé de deux parties : l'inférieure ou socle, la supé-

rieure ou chapeau, toutes deux bien assemblées. L'arbre reçoit un manchon sur lequel sont disposés des leviers fixes articulés en un point de leur extrémité. L'intérieur de l'appareil est garni de plaques d'acier dures, dentelées.

La matière est introduite par une trémie et une vis de distribution près de l'axe. Elle est poussée à la périphérie pour les leviers. Elle est ainsi cassée à la volée par ces marteaux mobiles et désagrégée par les saillies latérales ; puis, elle tombe et traverse une grille de sortie formée de petites lames en acier très dures entre-croisées, dont la maille détermine la grosseur des grains.

4° *Barquieux* (pour faire les lessives). — Ils sont en tôle, d'épaisseur de 8 à 10 millimètres et placés sur petits piliers pour juger des fuites (voir fig. 49).

Pour lessiver une tonne de soude brute en un jour, il faut un barquieux de 5 mètres cubes.

Un double fond en tôle est placé à 10 ou 15 centimètres au-dessus du vrai fond. Le double fond est percé de trous de 6 millimètres de diamètre écartés de 8 à 10 millimètres de centre à centre et recouvert de toile ou de mâchefer de 75 millimètres d'épaisseur.

Le vrai fond est incliné pour faciliter l'écoulement. On refait passer plusieurs fois la solution dans le même barquieu.

Les barquieux forment une série dénommée une *mène*.

4° *Caustificateur*. — C'est une chaudière semi-sphérique munie d'un agitateur, d'un panier soutenant la chaux et d'un tube percé servant à introduire de la vapeur pour chauffer (système Lombard).

La manipulation a été décrite pour la soude caustique.

5° *Réservoirs à lessives*. — Ce sont des réservoirs en tôle appelés « récipients » dans lesquels les lessives caustifiées attendent d'être employées.

6° *Citernes à huiles*. — Elles portent le nom de *piles*, elles sont faites en maçonnerie et sont placées sous terre. On y puise les huiles avec des pompes pour les conduire dans les chaudières. Leur capacité est de 200 à 250 hectolitres.

7° *Pompes*. — On emploie le système Greindl qui est caractérisé par ce fait que les liquides qui y circulent y conservent une vitesse uniforme, ce qui exclut les pertes de travail dues à l'inertie. A cet effet, dans les moments où les *sections* d'afflux ou d'échappement offertes à l'eau décroissent et tendent à accroître sa vitesse d'écoulement, des poches latérales ouvrent des issues supplémentaires au liquide dont la vitesse d'écoulement demeure donc à peu près constante.

8° *Chaudières*. — Elles sont presque toujours en maçonnerie (briques cimentées entourées de larges bandes de fer).

Le fond est en tôle, si on chauffe à feu nu, ce qui ne se fait plus guère, ou en briques si on chauffe à la vapeur.

Leur capacité est de 100 à 200 hectolitres en moyenne. Le serpentin pour la circulation de la vapeur est en fer de bonne qualité ; il est épais pour éviter les ruptures.

On voit sur la figure (94) que les lessives entrent en G et l'huile en F ; toutes deux vont par D dans la chaudière.

L'ouvrier qui brasse le contenu avec un râble est attaché au moyen de la ceinture de d'Arcet afin de ne pas être exposé à tomber dans la chaudière.

9° *Appareil Eydoux pour la saponification*. — C'est un cylindre horizontal chauffé soit par l'extérieur, soit par un serpentin intérieur. Il renferme

un arbre central sur lequel sont disposés des godets en hélice d'autant plus grands qu'ils se rapprochent de la surface. L'arbre et ses godets agissent comme agitateurs et favorisent le brassage et par suite la saponification ; on peut mettre des cloisons dans les godets pour mieux diviser la masse.

10° *Agitateur mécanique.* — C'est un appareil construit par M. Ferrier pour remplacer les spatules, les râbles et les moulinets.

Il se compose d'une claie en bois et métal formée de madriers espacés et se mouvant verticalement. La claie est guidée par les parois mêmes de la chaudière.

La chaîne est mue par un treuil à déclenchement automatique.

Des palettes ou ailerons de fer sont placés sur les madriers. Ces ailerons sont fixés par des charnières et peuvent s'incliner obliquement sous l'influence du poids de la pâte, ce qui facilite le mouvement des madriers de la claie.

11° *Mises.* — Ce sont les récipients où l'on coule la pâte à la sortie des chaudières.

Elles sont en maçonnerie et ont 70 à 80 centimètres de hauteur pour les savons marbrés. Elles ont 15 à 20 centimètres de hauteur et sont en bois de sapin pour les savons blancs. Sur le côté, on ménage une ouverture pour enlever le savon.

Pour celles en maçonnerie on soigne beaucoup le nivellement du fond qui est en béton recouvert d'un dallage parfait (en granit par exemple); on met un enduit de sable fin de 2 à 3 centimètres sur le fond, ou bien du carbonate de chaux en poudre pour les mises à savon blanc.

12° *Appareils de découpage.* — Ils se composent d'un couteau maintenu par un ouvrier qui lui fait suivre les raies marquées sur la pâte et tiré par deux ouvriers au moyen d'un tirant.

Les morceaux sont enlevés par la bêche. On coupe les gros morceaux avec des fils d'acier, mus par divers appareils : cabestan Rost, table de division ordinaire, coupeuse automatique Arnaud, etc.

13° *Séchoirs.* — On les appelle des *essuyants*; ce sont des claies écartées de 26 à 30 centimètres les unes des autres, et soumises à l'action d'un courant d'air sec. C'est après les avoir séchés qu'on marque les savons.

14° *Presses.* — On emploie surtout des presses à vis manœuvrées à bras (voir p. 56 à 58).

15° *Petits ustensiles.* — Ce sont les cornues ou seaux pour les lessives et pour le marc de soude, les râbles en bois pour le relargage, les pouadous ou poches nécessaires au levage des cuites, etc...

## Préparation des lessives à Marseille.

On appelle *lessive* une solution carbonatée ou caustique de soude ou de potasse.

La lessive carbonatée est faite par dissolution ; la lessive caustique peut être faite de même si l'on achète l'alcali à l'état d'hydrate. Souvent elle provient de la dissolution étendue de carbonate alcalin décomposé par la chaux. Il en résulte du carbonate de chaux qui tombe au fond. Il faut toujours un excès de chaux sur la quantité prévue par la théorie représentée par les formules :

$$CO^3Na^2 + Ca(OH)^2 = CO^3Ca + 2\,NaOH$$
$$CO^3K^2 + Ca(OH)^2 = CO^3Ca + 2\,KOH$$

parce que la chaux n'est jamais pure. Si elle n'est pas assez cuite, elle retient du calcaire et toujours des pierres.

Il ne faut caustifier que des lessives de densité inférieure à 1,075, soit 10° B. Descroizilles a montré qu'on ne peut pas caustifier une solution qui contient plus de 14,28 p. 100 en poids de carbonate de soude ou de potasse. Pour voir si l'on a caustifié assez, on prend un peu de la liqueur, on y ajoute de l'acide chlorhydrique. On observe une effervescence si elle contient encore un carbonate alcalin non décomposé.

On sait qu'on se sert pour évaluer la densité des lessives de l'aréomètre Baumé, consistant en un tube cylindrique portant une boule en bas pleine de grenaille. Dans l'eau pure l'appareil affleure à sa partie supérieure, on y marque zéro. On fait une solution de 15$^{p}$ de sel NaCl (desséché) et de 85$^{p}$ d'eau. L'appareil affleure à un autre point. On y marque 15° B. Cela correspond à 1,116 comme densité à 12°,5 centigrades. On prolonge ensuite la graduation.

Il faut pour lire ne pas tenir compte des ménisques de la capillarité. Il faut encore faire une correction si la température diffère de 12°,5.

En 1873, on a demandé à M. Berthelot de vérifier les indications de l'aréomètre.

Il s'est adjoint Coulier et d'Almeida et a dressé une table où les vraies densités sont marquées en face de celles qu'indiquerait l'aréomètre. Cette table est peu employée; elle crée des confusions.

Pour préparer la *lessive de soude douce* ou *brute*, on fait la lixiviation et la caustification en même temps; on mélange les fragments de soude brute avec 30 p. 100 de leur poids de chaux rendue pulvérulente par une extinction faite peu à peu par de minces filets d'eau. Ce mélange fait, on procède au chargement des barquieux. Sur leur font recouvert de toile, de paille ou de mâchefer, on met d'abord les plus gros morceaux, puis les plus fins en laissant le tiers de la hauteur libre pour y mettre l'eau. On fait ensuite le lessivage méthodique d'après Shanks, en s'appuyant sur ce fait que les liquides saturés de sels sont plus lourds que l'eau presque pure et que les hauteurs (principe des vases communicants) qui se font équilibre dans les barquieux communicants sont inverses des densités, c'est-à-dire des épuisements. En fait, cela revient au même que si l'on établissait une déclivité de 0$^{m}$,30 à 0$^{m}$,45 du premier au dernier barquieu. Cette pente n'est utile que parce qu'elle établit un courant dans les barquieux que l'on peut par des robinets, et par la manière de conduire les charges et par l'introduction de l'eau, faire passer successivement de la tête à la queue de la série.

Considérons ce qui se passe dans quatre barquieux successifs que nous appellerons A, B, C et D.

Les barquieux sont alternativement vides et pleins. Le dernier chargé (D) contient la matière la moins épuisée, donc il donnera la solution la plus concentrée et le liquide du niveau le plus bas.

Le barquieu (A) qui contient la masse la plus épuisée contient la solution la plus diluée et a le niveau le plus élevé. C'est par ce barquieu que nous ferons arriver l'eau pure.

Les barquieux intermédiaires auront des solutions de densités intermédiaires et des niveaux qui formeront une pente de A à D.

Ensuite, lorsque l'épuisement est fini dans le barquieu A on le vide, on égoutte la partie insoluble, on recueille sa lessive faible, puis on le charge d'une matière neuve non encore lessivée, et on y met de l'eau. On le met en communication avec les autres. Mais, puisqu'il contient une matière fraîche, il donne la solution la plus riche et le niveau le plus bas. Alors le niveau deviendra décroissant de B à C, de C à D et de D à A qui sera devenu le dernier; on remontera l'eau dans l'ensemble en la faisant arriver en B qui aura le niveau le plus élevé et sera le barquieu de tête, celui de A étant celui de queue. Chacun deviendra à son tour le barquieu de tête à mesure qu'il aura la charge la plus épuisée.

Les lessives successivement retirées marquent 22° à 29° B. (lessive forte), 12 à 19° B. (lessive moyenne), 6 à 10° B. (lessive faible) et d'autres plus faibles.

On les mélange pour faire des lessives à 8°, 10°, 12°, 14° qui servent selon les huiles à traiter pour l'empâtage.

Les petites lessives servent à commencer la lixiviation des barquieux nouvellement chargés.

Une lessive à 14° B. contient 35ᵖ,31 d'hydrate NaOH pour 22ᵖ,68 du sel $CO^3Na^2$.

La partie insoluble (*marc*) a le même poids que la soude brute, car ce qu'elle a perdu en sels elle l'a fixé en eau, 30 à 40 p. 100 environ.

Nous savons comment on régénère le soufre.

*Lessive de soude alcalino-salée.* — C'est une lessive que l'on prépare pour l'opération de la cuisson de la pâte à savon. Elle donne au savon une dureté plus grande.

On la prépare par la lixiviation du mélange suivant :

| | |
|---|---|
| Soude douce (ou brute) | 80 parties. |
| — renfermant 30 ou 40 p. 100 de NaCl | 20 — |
| | 100 parties. |

On y ajoute 20 à 25 p. 100 de chaux éteinte.

Dumas conseillait :

| | |
|---|---|
| Soude douce | 87 parties. |
| Sel marin | 13 — |
| | 100 parties. |

et 33 p. 100 de chaux éteinte.

Pratiquement, on conserve les premières proportions. La lixiviation ne se fait pas avec de l'eau pure, mais avec des *lessives de recuit* :

D'abord ce sont des lessives provenant de la cuisson ou du relargage. On peut les enrichir en les faisant passer dans des barquieux contenant des charges de soude brute non encore épuisées par l'eau. Alors, on a ainsi des lessives dites de *recuit passé* = 23° B., puis l'*avance* = 25° B., puis la *bonne première* = 28° B. et la *bonne seconde* = 26° B.

*Nouvelle méthode, procédé Lombard.* — Au lieu de caustifier tout en faisant les lessives, on fait ici chaque opération séparément. Il y a économie de chaux. La désulfuration se fait avec la caustification. M. Lombard a fait la remarque que, dans la lixiviation de la soude brute Leblanc, on a une solution riche en d'autres sels, ce qui permet de faire la cuisson à une température plus élevée qu'avec de la soude à l'ammoniaque, la densité étant plus forte. C'est un

avantage : la pâte est plus souple et se déforme moins, le rendement est meilleur. Et puis, comme la soude Leblanc contient de l'alcali, il est facile de caustifier cette soude et avec moins de chaux que dans le cas de la soude à l'ammoniaque.

Si l'on a chargé la soude brute d'abord dans le barquieu n° 6 puis dans le n° 5, etc., jusqu'au n° 1, la soude du n° 6 sera épuisée avant celle de 1. Aussi, pendant qu'on enlèvera le marc restant dans 6 on fera arriver son contenu liquide et de l'eau en 5, puis de 5 en 4, etc. Le liquide de 1, qui est riche puisqu'il vient d'épuiser une charge neuve et qu'il est constitué par les liquides qui ont traversé tous les autres, sera soutiré. Il marquera 25 à 26° B.

L'eau pure est ici amenée directement au-dessus de chaque barquieu par une conduite en bois et on la fera arriver au barquieu n° 5 pour remplacer la lessive qui va au n° 4 de telle sorte qu'un orifice surmonte chaque barquieu. Dans ce procédé on ne change pas la soude brute de barquieu jusqu'à son complet épuisement.

La température des lessives doit être comprise entre 30° et 40° centigrades ; il est important de ne pas dépasser 40°.

La composition de la lessive soutirée est par litre de : $CO^3Na^2 = 165$ grammes, $NaOH = 56$ grammes, $NaCl = 6^{gr},30$, $Na^2S = 3^{gr},60$ ; en tout 243 grammes.

*Caustification et désulfuration.* — La lessive précédente marque 23° à 25° B. On doit l'étendre jusqu'à 18° à 20° B. dans le caustificateur, puis on met le panier de chaux (10 kilogrammes de chaux pour 100 litres de lessive). On actionne l'arbre à palettes. La chaux s'éteint, se délite, se mêle en poussière à la lessive ; on fait alors arriver la vapeur d'eau qui en passant par le Kœrtig amène de l'air qui transforme le sulfure en sulfate (Scheurer-Kestner).

L'opération dure une heure et demie ; la température est 90° à 95° centigrades.

On envoie le liquide dans des bacs à décantation. On soutire la lessive à 16° et 18° B. ; la boue se dépose.

Le liquide passe à la saponification directement ou après concentration.

On lave la boue à l'eau chaude pour extraire l'alcali. Il en résulte de petites lessives qui servent aux lixiviations.

## Description des opérations relatives à la fabrication des savons de Marseille.

Nous distinguerons deux catégories : les savons marbrés (bleu pâle et bleu vif) et les savons blancs (ordinaires et mousseux).

1° *Savons marbrés.* — Le bleu pâle est coloré par le sulfate de fer, le bleu vif par plus de sulfate de fer et de l'oxyde de fer.

Les opérations sont les mêmes pour tous les savons marbrés ; il y en a sept :

*Empâtage.* — Les savons marbrés de Marseille contiennent les substances suivantes : huile d'olive de deuxième pression (ressence), huile d'olive de deuxième pression à fabrique (ressence), huile de sésame, huile d'arachide (surtout ces deux huiles), huile de palmiste.

On met dans la chaudière une lessive douce caustique marquant 10° B., 1000 kilogrammes d'huile et 750 litres de lessive.

On chauffe la lessive à l'ébullition, on y verse petit à petit l'huile en remuant

avec un râble surtout pour bien répartir la chaleur. Une mousse légère blanchâtre paraît ; alors on modère le feu. On sait que l'opération consiste à provoquer un commencement de combinaison et surtout une émulsion.

Lorsque la masse s'épaissit après une ébullition de plusieurs heures, on l'*abreuve* avec une lessive douce plus forte (15° B.) et on brasse encore.

Si l'on chauffe à feu nu, on doit éviter de jeter la lessive en un point à cause des coups de feu, et il faut veiller à empêcher le savon de brûler, ce que l'on voit par la formation de bouffées de fumée et des croûtes qui viennent à la surface.

Lorsque la masse devient roussâtre, on ajoute le sel de fer qui dans l'opération postérieure du madrage donnera la marbrure.

On met 5 kilogrammes de sulfate de fer pour 5 000 kilogrammes d'huiles pour le savon bleu pâle et 10 kilogrammes de sulfate plus 8 kilogrammes d'oxyde de fer rouge pour le bleu vif.

Ensuite, on fait bien d'ajouter un peu d'une lessive douce à 23°-25° B., de brasser et de faire un peu bouillir ; puis il faut laisser reposer douze heures.

Le savon a alors la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Corps gras | 51,00 |
| Soude combinée | 2,50 |
| Eau | 46,00 |

*Relargage.* — L'opération est destinée à retirer de la pâte les sels, la glycérine, l'eau en excès et de la préparer à se combiner au complément d'alcali.

C'est ici que l'on prend les lessives alcalines salées ; on verse la lessive à 22°-25° B. sur la pâte. Pendant ce versement, des ouvriers montés sur un madrier placé en travers de la chaudière, brassent la pâte de bas en haut.

Le savon monte à la surface, la lessive sous-jacente doit marquer 18° B.

Puis on abandonne plusieurs heures.

L'*épinage* qui se fait à la fin du relargage consiste à soutirer cette lessive au moyen de l'*épine*, tuyau plongeant presque jusqu'au fond de la chaudière.

La composition de la pâte après relargage est :

| | |
|---|---|
| Corps gras | 63,7 |
| Soude combinée | 4,1 |
| Eau | 28,0 |

*Cuisson.* — L'opération est faite par une série de *services*.

Chaque *service* est un versement de lessives alcalino-salées de différents degrés provoquant le resserrement de la pâte et sa combinaison avec l'alcali.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Le 1er service exige une lessive | | (recuit passé) | 24° B. |
| Le 2e | — | (bonne seconde) | 26° B. |
| Le 3e | — | (bonne première) | 28° B. |

Il y a au moins trois services, au plus, huit ou dix. Pour le premier service on maintient la température à 75° durant une demi-heure, puis on brasse. On laisse reposer plusieurs heures ; on soutire le liquide.

Pour le second service, on fait bouillir huit à dix heures.

Pour le troisième service, on fait bouillir plus longtemps encore.

Baudoin dit qu'on s'aperçoit qu'il faut renouveler les services lorsque le

liquide n'est plus caustique à la gustation. On dit que la lessive n'a plus de « piquant » ou qu'elle a « *mangé* ».

On fait bien de « retomber » la cuite, c'est-à-dire de la transvaser une ou deux fois pendant la coction dans une autre chaudière pour éviter le contact de la pâte avec la lessive épuisée restant au fond et provenant des précédents services.

Lorsque la cuisson est terminée, la pâte est granulée, elle a perdu sa mauvaise odeur ; entre les doigts, le savon forme des écailles minces, dures et sèches; enfin, la lessive est alcaline et caustique, même après prolongation de l'ébullition. La composition de la pâte est :

| | |
|---|---|
| Corps gras | 68,00 |
| Soude | 7,00 |
| Eau | 25,00 |

*Madrage.* — C'est une opération qui a pour but de favoriser l'union des grains de savon et de disséminer dans la masse les savons d'alumine et de fer qui donneront la marbrure. Pour cela, pendant que deux ouvriers brassent verticalement et brusquement la masse savonneuse à la température de 65°, un troisième ouvrier verse peu à peu de petites lessives à 6° ou à 8° B. Le liquide dans lequel baignent les grains marque 16° à 18° B.

*Coulage.* — On pêche le savon à la température de 55° à 60° centigrades avec des pouadous et on le porte dans les *mises*; cela s'appelle la « *levée de cuite* ».

On laisse le savon en mises huit à dix jours ; il se sépare de la lessive qui s'écoule en bas et est recueillie ; en même temps se fait la marbrure à l'intérieur, car, à la surface, la couleur est blanche; cette couche extérieure s'appelle le manteau.

*Coupage.* — On racle la surface pour qu'elle soit polie. Avec un poinçon et une règle un ouvrier dessine à la surface les lignes de coupage. Puis, on coupe au couteau que l'on manœuvre comme il a été dit (p. 45).

On fait des pains de $0^m,50$ sur $0^m,32$, puis on divise les pains en barres avec un cadre en bois et une tirette en fils de laiton.

*Trempage.* — On immerge le savon en barres douze à quinze jours dans une lessive alcalino-salée à 23°-25° B. bien filtrée sur des barquieux.

La composition d'une lessive de trempage est:

| | |
|---|---|
| NaOH | 8 |
| $CO^3Na^2$ | 14 |
| NaCl | 105 |
| Matières organiques | 105 |
| Sulfite et hyposulfite | 25 |
| $SO^4Na^2$ | 37 |
| $H^2O$ | 700 |

Cela évite le déchet futur du savon. L'idée du trempage est due à Baudoin.

## Savons blancs ordinaires et mousseux.

Ce sont les seuls qui puissent servir au décrûment de la soie grège.

On emploie l'huile d'olive et d'arachide. Le savon mousseux ne contient pas d'*huile d'olive* mais *d'arachide*, de *coton*, de *coprah*, de *palmiste*, de *coco* qui le font mousser.

L'*empâtage* et le *relargage* se font comme avec les savons marbrés.

Voyons pour la cuisson.

*Cuisson.* — On conduit l'opération de la même manière, mais, au lieu de prendre des lessives alcalino-salées caustiquées et lixiviées avec des recuits, on prend des lessives neuves de soude douce et renfermant le moins de sulfures possibles.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Le 1er service se fait avec une lessive marquant..... | | | 22° B. |
| Le 2e | — | — | ..... 24° B. |
| Le 3e | — | — | ..... .... 26° B. |

*Liquidation.* — Cette opération remplace le madrage qui n'est qu'une demi-liquidation. Cette opération a pour but d'introduire 33 p. 100 d'eau dans le savon qui après cuisson n'en renferme que 16 p. 100 afin d'en faciliter, lors du refroidissement dans la mise, la précipitation des corps étrangers qui coloraient et souillaient le savon.

D'après Dumas, on reconnaît que la liquidation est faite lorsque le râble ramène à la surface une pâte noire (savon alumino-ferrugineux) qui montre que ce savon coloré est précipité. On agite encore une heure ou deux et on laisse reposer *trente-six heures.* On a chauffé pendant l'opération pour avoir une ébullition modérée. La lessive qui imprègne la pâte doit être à 10° B. La partie colorée précipitée s'appelle *le gras.*

La liquidation se fait en deux fois, car on transvase la pâte (et on ne soutire pas le liquide) et on la met dans une autre chaudière bien propre avec de l'eau pure qui abaisse le degré du liquide à 6° ou 8° B. On ajoute de l'eau par petites portions pour empêcher que la pâte devienne visqueuse.

Elle doit être *ouverte*, c'est-à-dire détachée de la partie liquide. On couvre la chaudière pour avoir un refroidissement lent, cela pendant trente heures.

La couche de savon est couverte d'une écume de 3 à 4 centimètres. Le gras est utilisé pour les savons communs.

*Coulage.* — On enlève d'abord l'écume que l'on ajoutera à d'autres cuites. Puis, on puise avec le pouadou et on verse le savon jaune doré dans les cornues en tôle pour son transfert en *mises.*

La mise est en bois. On met au fond de la chaux, sous une épaisseur de 2 à 3 centimètres, et on la maintient par une feuille de papier fort. Le savon, assez liquide se moule bien. S'il se forme une pellicule, on la noie.

Dès qu'on approche du fond de la chaudière, il faut faire attention pour ne pas mêler le savon au *gras* sous-jacent.

*Coupage.* — On laisse deux ou trois jours le savon en mises pour qu'il se solidifie. Après, on le bat avec des pilons et on attend plusieurs jours pour le diviser.

Le coupage est le même que pour le savon marbré, mais on fait des morceaux plus petits, 50 kilogrammes au lieu de 80 kilogrammes ; quelquefois, on coupe en petits morceaux d'environ 500 grammes chaque.

*Séchage.* — Au lieu de *tremper* le savon comme on faisait pour le marbré, on *sèche* le savon blanc dans des séchoirs (essuyants) où il durcit et se blanchit.

On marque chaque morceau d'une marque de fabrique et l'on emballe dans des caisses qu'on appelle des tambours.

## SAVONS DURS ORDINAIRES

### Matériel des savons durs ordinaires.

1° *Générateur.* — On emploie le système de Naeyer, analogue à ceux décrits plus haut.

2° *Machine à vapeur.* — On prend la machine Hermann-Lachapelle, plus solide, demandant peu de frais d'installation, et facile à entretenir.

3° *Bac pour la préparation des lessives caustiques.* — On prend, je suppose, le système Moride.

L'appareil a 3800 litres et il permet de caustifier 500 kilogrammes de carbonate à la fois. La chaux est tenue constamment en suspension. C'est donc le mélangeur qui est à remarquer. Il se compose d'un axe horizontal muni de sortes de palettes. L'agitation est aidée par deux jets de vapeur qui servent surtout au chauffage.

4° *Réservoir à lessives.* — Une savonnerie ordinaire en a dix de 1200 à 1500 litres chacun. L'épaisseur de la tôle mesure 4 millimètres.

Les réservoirs ne reposent pas sur le sol, mais sur un briquetage ou sur des traverses de bois goudronnées.

5° *Aspirateur d'air pour le blanchiment de l'huile de palme* (Voir fig. 38). — On chauffe l'huile au moyen d'un serpentin à vapeur S. L'air insufflé arrive par R, traverse le liquide et s'en va par l'aspirateur C communiquant en *a* avec une machine à faire le vide. On chauffe l'huile à 100° C.

6° *Chaudières.* — Elles sont maintenant en tôle au lieu de fonte; moins coûteuses et plus faciles à réparer.

Leur capacité est de 10 à 100 hectolitres. Pour saponifier 100 kilogrammes de graisse, il faut 3 à 4 hectolitres de capacité. Il est avantageux d'opérer avec de grandes chaudières. On divise les chaudières en plusieurs catégories :

Les chaudières à feu nu, en forme de seau conique plus étroit en bas qu'en haut, et les chaudières ouvertes à double fond (à vapeur). Le chauffage se répartit mal ; il est trop fort sur les côtés, pas assez au fond ;

Les chaudières ouvertes (à vapeur) chauffées par un serpentin. Elles sont bonnes comme chauffage et plus économiques que les précédentes comme combustibles. Elles sont du système Morane et du système Morfit (Voir fig. 40).

Le système Morfit accélère la fabrication, mais entraîne de nombreuses réparations.

On emploie encore :

Les chaudières fermées à vapeur indirecte surchauffée (autoclave); elles sont très simples, et le cylindre mélangeur agitateur système Strunz (fig. 39) est très employé en Amérique. Le résultat est rapide et bon.

7° *Pompes.* — On se sert de pompes quelconques. En Amérique une pompe rotative à vapeur Hersey frères est recommandable.

8° *Mises.* — Elles sont en bois ou en fonte. Si elles sont en bois, on prend le sapin du Nord qui est le moins cher. Si elles sont en fonte, on les recouvre du matelas Morane aîné afin d'éviter un refroidissement trop rapide. Elles

doivent se monter et se démonter facilement et être étanches. Elles sont faites en cinq pièces (quatre côtés et le fond). On les monte quelquefois sur roues pour les déplacer.

9° *Appareils de decoupage.* — On peut employer la table de division Krull.

10° *Séchoirs.* — Le séchoir à l'air libre est employé dans le Midi. Il consiste en simples claies placées dans un endroit où un courant d'air peut se produire.

Le séchoir à l'air chaud est tel qu'il faut absolument renouveler l'atmosphère à mesure qu'elle se sature d'eau.

Il faut cependant que la ventilation ne soit pas trop rapide afin de ne pas entraîner de chaleur inutile prise à l'air chaud non saturé. On peut y réussir par des ouvertures d'entrée et de sortie d'air munies de registres.

On peut chauffer avec des poêles, mais ils agissent irrégulièrement et, à l'allumage, ils donnent des fumées qui tachent les savons, — avec des calorifères, le résultat est meilleur; — à la vapeur, avec des tubes à ailettes, système Kœrting frères, on a une grande surface et aussi peu de frais que possible et un bon résultat. On emploie la vapeur d'un générateur quelconque.

11° *Presses.* — La presse à main Morane aîné ou la presse à vapeur Hersey frères sont employées.

12° Un appareil pour la refonte des déchets de savons est très employé aux États-Unis. *Le système Witaker* se compose d'une sorte de cylindre en tôle contenant des serpentins horizontaux et d'autres verticaux pour le chauffage à la vapeur; il y a deux entrées de vapeur, une en haut et une en bas, une sortie d'échappement de vapeur, un robinet de vidange.

## Préparation des lessives des savons durs ordinaires.

*Caustification des sels de soude caustiques et carbonatés.* — Ici on ne prend pas la soude brute, mais le sel de soude caustique renfermant 10 à 30 p. 100 d'oxyde $Na^2O$ (sel marseillais) ou la soude à l'ammoniaque qui contient 97,3 à 99,5 de carbonate de soude, plus avantageux par son prix, étant donnée sa composition. Le précédent contient 80 à 85 p. 100 de carbonate sec en y comprenant la soude caustique comptée comme carbonate. La soude à l'ammoniaque donne des solutions bien incolores, mais il faut plus de chaux pour la caustifier. Cela n'a pas grand inconvénient. On met 1 kilogramme de chaux par chaque degré Gay-Lussac que marque la soude employée et pour chaque centaine de kilogrammes.

Par exemple, une soude à l'ammoniaque qui marque 90° Descroizilles d'alcali total carbonaté marque $90° \times 0{,}623 = 56°{,}97$ Gay-Lussac et 100 kilogrammes de cette soude demanderont $56^{kg},97$ de chaux, si celle-ci est pure. On prend la chaux grasse pour qu'elle soit légère.

Nous avons à considérer les opérations suivantes :

1° Préparation d'un lait de chaux ; 2° dissolution du carbonate ; 3° introduction du lait de chaux (de 1° dans 2°); 4° élimination de la lessive et du carbonate de chaux formé.

*Préparation du lait de chaux.* — L'avantage de faire un lait de chaux au lieu de mettre la chaux en morceaux est de décomposer mieux le carbonate alcalin et de former un carbonate de chaux qui se dépose plus facilement. On

évite la pierraille et le sable et les projections produites par l'introduction de la chaux dans la solution de carbonate de soude. On éteint d'abord la chaux sous une épaisseur de 15 centimètres environ en renouvelant l'eau par petites portions et en brassant la masse à mesure. Si on ne met que l'eau nécessaire, on a 130 à 135 kilogrammes d'hydrate $Ca(OH)^2$ pour 100 kilogrammes d'oxyde CaO. Ensuite, on ajoute assez d'eau pour faire un lait.

*Dissolution du carbonate de soude.* — On introduit dans un bac hémicylindrique de l'eau et on ajoute le carbonate par pelletées. Tout est dissous quand la température atteint 80°. Il faut que la dissolution ne marque pas plus de 10° B. Si on prenait 15° B. on ne pourrait caustifier plus de 92 p. 100 du carbonate.

Si on veut obtenir une lessive plus concentrée, on peut ou bien ajouter de la soude solide, ou bien *concentrer* après caustification la lessive trop étendue; c'est ce qu'il y a de plus avantageux.

*Introduction du lait de chaux.* — On verse le lait de chaux dans la solution de carbonate de soude en agitant tout le temps et même trois à quatre heures après l'ébullition d'une demi-heure (suffisante) qui a lieu après l'addition de tout le lait de chaux. C'est surtout par un contact prolongé que se fait la double décomposition.

*Élimination de la lessive caustique et du carbonate de chaux.* — On essaie la lessive avec l'acide chlorhydrique qui ne doit pas donner d'effervescence. On laisse refroidir et déposer; on siphonne la lessive claire. Pour le précipité, on le lave plusieurs fois avec de l'eau à 75° ou 80°, et en mettant l'agitateur en marche. On laisse refroidir, on siphonne, etc., plusieurs fois. La dernière lessive ne doit marquer que 1° B. On va plus vite en prenant le filtre-presse puisqu'on n'attend pas la clarification. On emploie moins d'eau. Le rinçage du précipité doit donner même avec peu d'eau une lessive ne marquant que 0° B. On opère sous pression. Le carbonate de chaux sur les serviettes est facile à enlever et à transporter tel quel.

*Caustification dans le vide.* — On mélange la chaux et le carbonate dans un bac ordinaire, puis on met le tout dans un appareil clos où on fait le vide et dans lequel se meut un agitateur. Quand l'opération est finie, on aspire le liquide à travers un filtre fermé qui retient le carbonate de chaux. On lave avec de la vapeur sous pression, ce qui évite les grandes masses d'eau.

*Lessive de soude caustique.* — On a besoin de soude caustique pour remonter certaines lessives. Mais chaque fois que l'on n'a pas besoin de soude en plaques (et l'on n'en a jamais besoin qu'en solution concentrée) on a intérêt à caustifier soi-même. On y gagne le prix des manipulations que le marchand de produits chimiques a dépensées pour avoir la soude en cylindre en partant de la solution carbonatée.

Si cependant le savonnier veut dissoudre la soude solide, il opérera ainsi : il fera fondre d'abord la quantité voulue de sel carbonaté à chaud, puis il laissera dans la solution, et en suspension, le cylindre de soude caustique maintenu dans un cylindre de tôle criblée de trous faits par un poinçon dans le cylindre de tôle dans lequel on a vendu l'hydrate. Dans l'espace de la nuit la soude fond ainsi. Le matin, on chauffe un peu, on laisse refroidir; on a la lessive. On conserve la soude ou sa solution à l'abri de l'air (à cause de l'acide carbonique). Il faut éviter de concasser la soude solide à cause des accidents.

## Savons suivant la méthode marseillaise et savons levés sur lessive en une seule opération.

**1° Savons suivant la méthode marseillaise.** — Ces savons ne se fabriquent pas à Marseille, mais surtout dans les autres parties de la France et à l'étranger. On les appelle « savons unicolores ». Ils sont faits à l'acide oléique ou au suif. Les rendements sont 160 pour l'acide oléique et 170 pour le suif. Ce rendement est calculé comme nous l'avons expliqué.

**Savon d'acide oléique.** — Il y a deux acides oléiques :

L'*acide de saponification*, le meilleur, le seul dont nous nous occuperons ; il est obtenu en traitant le suif par la chaux et le savon calcaire obtenu ainsi par l'acide sulfurique ; l'*acide de distillation*, obtenu par l'action réciproque du suif et de l'acide sulfurique, puis distillation ; il retient toujours un peu d'acide palmitique et stéarique et quelques produits de la décomposition de l'acide oléique.

*Empâtage.* — On verse dans la chaudière 2000 kilogrammes environ d'acide oléique, puis on chauffe jusqu'à liquéfaction complète. Alors, on ajoute 200 kilogrammes de lessive provenant d'une lessive neuve à 25° B. contenant son volume d'une lessive de recuit à 25° B. S'il y a beaucoup de carbonate non caustifié il n'y a pas d'inconvénient, puisque l'acide oléique décompose les carbonates.

La masse devient spongieuse. Lorsqu'elle prend l'aspect fluide puis se met à bouillir, on ajoute, par fraction, 700 kilogrammes d'une lessive semblable à la première. Lorsqu'apparaît une écume abondante, on laisse refroidir et reposer.

On soutire la lessive qui marque 18°B. L'empâtage a duré douze heures. Entre la lessive et le savon, se trouve une sorte de gelée composée de 70 p. 100 d'eau et de 6 p. 100 d'acide gras, d'oléate de fer verdâtre, d'oléate et de sébate de soude, d'une substance noirâtre et de carbonate de soude. On ne fait pas de relargage.

*Cuisson.* — Elle se fait en deux services de douze heures chacun.

*1er Service.* — Sur la pâte *restée en chaudière*, on verse 800 kilogrammes de lessive neuve à 25° B. et on fait bouillir cinq à six heures ; puis, on active le feu et on ajoute par petites portions 600 kilogrammes d'une lessive de recuit à 25°B. On laisse reposer, on soutire la lessive.

*2e Service.* — Même durée. On ajoute en tout ici 600 kilogrammes de lessive neuve à 28° ou 30°B .

On s'assure de la fin de la cuisson en constatant que la lessive est alcaline. Le savon est jaune foncé.

*Liquidation.* — On élimine tout le liquide de la chaudière, puis on fait bouillir avec 700 kilogrammes de lessive préparée avec une lessive de recuit provenant de l'*empâtage* et marquant 18° B. que l'on étend de manière qu'elle ne marque que 7° ou 8° B. Il faut qu'elle ne contienne pas d'alcali mais seulement des sels neutres.

On fait bouillir deux heures, puis on ajoute de petites quantités de lessive à 4° ou 5° B. ou même d'eau, et on maintient une petite ébullition.

On arrête quand la lessive marque 18° ou 20° B. On ne chauffe plus, on brasse 15 à 20 minutes, on recouvre la chaudière; on laisse reposer deux jours.

*Coulage, coupage, séchage.* — On enlève la pâte avec des pochons. On coule en mises. On parfume avec 100 grammes d'essence de mirbane pour 100 kilogrammes de savon. Il faut brasser dans les mises jusqu'à solidification pour ne pas avoir de taches de gras ni de lessive. On divise en barres, on sèche, on presse pour graver la marque sur les morceaux.

**Savon de suif.** — L'empâtage se fait avec une lessive caustique marquant 12° Baumé bien exempte de chlorure de sodium, puis avec une seconde à 18° Baumé.

Le *relargage* est obtenu au moyen d'une lessive de recuit filtrée à 25° Baumé ou avec une lessive neuve à 4° Baumé dans laquelle on dissout 5 kilogrammes de sel par hectolitre. La cuisson est faite avec une lessive neuve à 20° Baumé.

La *liquidation* est pratiquée avec une lessive à 3° Baumé ajoutée dans la chaudière sans même enlever la lessive précédente.

On améliore ce savon par adjonction d'huile concrète ou d'acide oléique de saponification au suif. On parfume à l'essence de mirbane ou d'aspic.

Dans le cas du mélange d'acide oléique et de suif on mélange :

| | | |
|---|---|---|
| Acide oléique de saponification..... | 1200 | kilogrammes. |
| Suif d'os..... | 300 | — |

Il y a quelques modifications dans le degré des lessives qui, dans l'empâtage, doit être de 25°. Les opérations de cuisson, liquidation, coulage, coupage, séchage se font comme pour le savon d'acide oléique.

**2° Savons levés sur lessive en une seule opération.** — Au lieu des quatre opérations du procédé marseillais : empâtage, relargage, cuisson et liquidation, on fait à la fois l'empâtage et la cuisson et pas les deux autres.

C'est sous l'action d'une ébullition soutenue que la pâte se sépare de la lessive à mesure que la concentration s'opère; quelquefois, on ajoute une solution de sel à 15° Baumé pendant la cuisson.

Pour marbrer ces savons on les coule en mises le lendemain de leur achèvement en chaudière, et, lorsque la pâte s'épaissit, on y incorpore en brassant en zigzags un peu de savon très chaud et très coloré par de l'ocre rouge ou de l'outremer. On a ainsi une marbrure appelée marbrure mécanique.

On fabrique ainsi les savons suivants : *savon d'acide oléique* (avec ou sans suif), *savon d'acide oléique et d'huile de coprah*, *savon d'acide oléique et d'huile de palme*, *savon de suif et d'huile de palme*, qui est souvent mélangé avec un savon résineux préparé à part, enfin *savon d'huile de pulpes d'olive extraite par le sulfure de carbone.*

Les savons faits par le procédé marseillais s'appellent « savons au procédé de la grande chaudière ».

## Procédé Bignon.

On se propose ici de conserver les parties indispensables du procédé marseillais tout en l'abrégeant :

1° On fait une émulsion avec le corps gras et de l'eau en prenant 80 à

100 d'eau pour 100ᵖ de graisse, et on maintient la température un peu inférieure à celle de la fusion de la graisse;

2° On brasse tout le temps;

3° On ajoute 100ᵖ de lessive caustique de soude à 30° Baumé pour 100ᵖ de graisse;

4° On ajoute dans la masse solidifiée et refroidie 5 kilogrammes de sel en solution saturée pour 100 kilogrammes de graisse. On rallume et on termine l'opération par un brassage énergique, après avoir soutiré le liquide et avant de couler en mises.

### Savon d'empâtage et savons mixtes.

1° **Savon d'empâtage** (procédé dit à la petite chaudière). — Ces savons ne sont pas comparables aux savons levés sur lessive en une seule opération parce que ces derniers proviennent surtout de la combinaison d'acides gras avec l'alcali, tandis que les savons d'empâtage qui sont faits aussi en une seule opération proviennent de l'action de glycérides sur les lessives. La saponification doit être ainsi incomplète, la glycérine peu ou pas éliminée, et une partie de l'alcali non combiné fixé au savon parce qu'on a dû en mettre en excès pour favoriser une saponification qu'on a voulu faire en une fois. En somme, c'est un savon sans relargage ni liquidation.

Balard, en 1855, leur reprochait surtout de contenir beaucoup d'eau (jusqu'à 75 p. 100), et malgré leur bas prix d'être trop chers puisqu'ils étaient si riches en eau que l'on dépensait en frais de port par unité de poids une somme qui ne consistait en partie qu'à transporter de l'eau.

Afin d'éviter l'excès d'alcali retenu par ces savons, Rodiger a proposé de le neutraliser en ajoutant à la pâte du bicarbonate de soude dont une partie de l'acide carbonique peut agir sur la soude en excès pour donner du carbonate neutre qui s'élimine mieux.

Wright préfère ajouter du carbonate ou du chlorure ou du sulfate d'ammoniaque qui donnent le sel correspondant de soude et de l'ammoniaque qui s'élimine.

Si on a mis trop de soude, elle se transforme en carbonate hydraté qui donne un savon efflorescent. Si on n'en a pas mis assez on a un savon mollasse qui rancit et ne mousse pas.

L'excès de glycérine ne nuit généralement pas, et adoucit la peau,

Comme corps gras, on prend les huiles de coco, de coprah, de palmiste (ces trois retiennent plus d'eau et favorisent cette demi-fraude) et aussi de coton, de palme, d'arachide, de sésame et de l'acide oléique, de l'axonge, du suif et quelques graisses animales.

Il faut à peu près 15 kilogrammes de soude pour 100 kilogrammes de graisse. On ajoute quelquefois avec avantage un peu de potasse ou de carbonate de potasse qui rendent les savons plus mousseux et plus souples.

Il y a deux variétés d'empâtage :

L'*empâtage à chaud*, c'est-à-dire à 100°. On fait d'abord fondre la graisse. On verse ensuite de la lessive concentrée caustique, puis on fait bouillir; puis on verse le reste de la lessive. *Il faut ne pas couler* en mises sitôt l'opération terminée et *il faut brasser en mises.*

L'*empâtage à froid* est fait à 40°. On agite tout le temps. On ne peut opérer que sur de petites quantités. Ces savons une fois en mises, subissent spontanément une élévation de chaleur, qui achève la saponification incomplète de l'empâtage. On favorise ce fait en entourant les mises de matelas d'étoupe.

2° **Savons mixtes.** — Ils sont fabriqués à Dijon, en Allemagne, en Amérique et sont reconnaissables à leur marbrure rouge ou bleue. On fait un savon de relargage dans une chaudière, un autre savon, celui-ci d'empâtage, dans une deuxième chaudière. On mélange ces deux savons dans une troisième chaudière où on les fait bouillir jusqu'à présenter une masse homogène.

La marbrure rouge se fait avec 2 kilogrammes d'ocre rouge délayés dans 6 ou 8 kilogrammes d'eau. Pour le bleu, on prend 500 grammes d'outre-mer extra avec 2 à 4 kilogrammes de lessive faible. Ces proportions sont pour 1 000 kilogrammes de corps gras ; on introduit la couleur un quart d'heure avant l'ébullition finale, puis on coule vers 80 à 90°, dans des mises qu'on entoure de matelas. Les veines se font d'elles-mêmes. Elles sont très rapprochées si le refroidissement est rapide, larges et écartées s'il est lent. La pâte doit être très concentrée.

La marbrure est due à la cristallisation de savons d'acides gras plus solides dans des savons d'acides gras plus liquides. Les parties blanches sont représentées par les savons d'acides gras liquides. Il faut que le savon ne soit pas trop fluide, sans cela la partie la plus dense se dépose. Les causes qui rendent les pâtes trop fluides sont :

1° Trop de chaleur; 2° trop d'alcali caustique ; 3° une certaine proportion de sel marin.

Si la chaleur est trop faible, il n'y a pas cristallisation et le savon est mal coloré ; si elle est trop grande, la pâte restée fluide trop longtemps laisse les savons lourds se déposer. En général, il faut couler entre 80° et 90°.

Pour juger de l'excès d'alcali, il est très mauvais de se servir de l'aréomètre de Baumé. Il vaut mieux faire un dosage alcalimétrique.

L'action du sel est complexe, car il liquéfie d'abord la pâte ; puis, en excès, il sépare le savon de la lessive. Il faut donc savoir s'en servir.

## SAVONS MOUS

### Matériel pour les savons mous.

Ce matériel est plus restreint que celui des savons durs ; mais il est avec avantage un peu plus compliqué.

Il comporte au minimum :

Un bac pour la préparation des lessives

Des réservoirs pour les conserver ;

Une ou plusieurs chaudières à saponifier.

Le générateur à vapeur ne sert que pour préparer les lessives et pour la force motrice, car, si l'empâtage peut encore se faire par le chauffage à la vapeur, la cuisson se fait toujours à feu nu.

Le *générateur à vapeur* est avec avantage du système Babcok et Wilcok, et la *machine à vapeur*, du système Dehaître;

Pour les *appareils à caustifier*, on peut prendre un réservoir dont la section horizontale est un parallélogramme. Ce réservoir est en tôle à fond arrondi contenant un agitateur à palettes et une grille sur laquelle on place la chaux. La grille est mue verticalement par des poulies, ou bien on prend l'appareil Moride déjà décrit.

Le *barboteur sans bruit à jet de vapeur directe pour la préparation des lessives* (fig. 37) donne de bons résultats, paraît-il. Il faut que le tuyau qui fournit la vapeur soit bien propre. On le nettoie par un jet de vapeur sous pression. On a ainsi une agitation énergique, un chauffage suffisant et pas de bruit.

Le *siphon pour décanter les lessives* est un siphon que l'on visse sur le bord de petits bacs dans lesquels on met le dépôt de carbonate de chaux provenant de la caustification encore humide et de l'eau pour le laver par décantation.

Le *bac pour l'égouttage du carbonate de chaux* (fig. 50) est un bac divisé en deux parties par une cloison, une claie, dans le sens horizontal. Sur la claie on met le carbonate humide ; l'eau filtrée à travers la claie puis des cailloux s'en va claire par un robinet placé en bas. On recueille ce liquide s'il marque 1° ou 2° Baumé. Par en haut, on retire le carbonate égoutté.

Les *bacs pour la concentration des lessives* sont des bacs peu élevés dans lesquels passe un serpentin reposant sur le fond et traversé lui-même par de la vapeur d'eau. Donc on a une grande surface d'évaporation et assez de chaleur ; l'évaporation est rapide.

Les *réservoirs pour huiles et lessives* sont de forme à peu près cubique et en tôle de 4 à 5 millimètres.

Le *filtre-presse* a déjà été décrit (fig. 25, 26, 27, 28, 29). Il évite toute perte d'alcali entraîné par le carbonate de chaux; et, comme la potasse coûte le double de la soude, dans les savons mous on a un plus grand intérêt à le prendre que dans les savons durs (à la soude).

Les *chaudières* employées sont des chaudières chauffées à feu nu parce qu'il faut évaporer vite beaucoup d'eau. Ainsi si l'on prend 5000 kilogrammes d'huile, pour 10000 kilogrammes de lessive à 14°, on devra, pour faire l'opération, amener la lessive à 28°, donc la concentrer de 5000 kilogrammes en dix heures ; soit 500 kilogrammes d'eau à l'heure à évaporer.

Une bonne chaudière est munie d'hélices qui brassent la masse pendant la dernière partie de l'opération surtout.

On peut aussi avoir un râble formant agitateur articulé manœuvré à main d'homme.

On peut placer au-dessus des chaudières des ventilateurs pour évaporer plus vite.

L'*appareil pour empêcher le débordement du savon* est une batteuse avec laquelle on brasse la surface de la masse savonneuse contenue dans la chaudière.

## Préparation des lessives pour savons mous.

On prend comme potasses carbonatées, de la potasse carbonatée *raffinée* de betterave ou la potasse brute de suint titrant environ 80 p. 100 du sel $CO^3K^2$ pur et sec. La seconde contient moins de sel de soude que la première.

On a intérêt à caustifier soi-même son carbonate, parce que le carbonate vendu contient d'autres sels utiles, qui, étant en somme des impuretés, sont données pour rien, tandis que si l'on achète de la potasse caustique, elle renferme peu de ces sels et beaucoup d'eau (18,7 p. 100 pour une potasse à 75 p. 100) qui ne sert à rien.

Les manipulations de la caustification sont les mêmes que pour le carbonate de soude.

Il ne faut pas décarbonater une lessive de carbonate de potasse marquant plus de 10° B.

On emploie 1 kilogramme de chaux pour 100 kilogrammes de sel et pour chaque degré Gay-Lussac, soit 100 kilogrammes de ce sel contenant 80 p. 100 de $CO^3K^2$ et 10 p. 100 de $CO^3Na^2$.

Cela fera 56°,5 Descroizilles pour le sel $CO^3K^2$ qui, multipliés par 0,961, donnent 54°,296 Gay-Lussac, et 9° Descroizilles pour le sel $CO^3Na^2$ qui, multipliés par 0,623, donnent 5°,607 Gay-Lussac.

Donc en tout, 59°,903 Gay-Lussac. Il faudra donc, pour 100 kilogrammes de ce sel, prendre 59$^k$,903 de chaux.

Il faut éviter de faire bouillir plus de 20 à 30 minutes après avoir ajouté toute la chaux, parce que la potasse réagirait en partie à l'ébullition sur le carbonate de chaux pour donner la réaction inverse. Puis, on passe au filtre-presse.

On peut vouloir préparer des lessives de potasse afin de s'éviter la caustification. On prend de la potasse au titre de 75-80 p. 100 et la moitié de son poids de sel carbonaté (toujours utile) à 80-85 p. 100.

La *lessive forte* est une lessive caustique à 30° B. Au lieu de concentrer une lessive faible, il vaut mieux lui ajouter de la potasse. Ces lessives fortes servent à apporter l'alcali qui manque à une cuisson sans ajouter de l'eau inutile.

On emploie aussi une *lessive* non caustique *dite doucette*.

C'est une dissolution de sel de potasse carbonaté raffiné, riche en sel $CO^3K^2$ afin de diminuer la causticité du savon à la fin de l'opération, ce qui permet de l'*enlever rapidement*.

| | |
|---|---|
| En hiver, la doucette doit avoir..... ..... | 40°-42° B. |
| En été, — ... ..... | 30°-32° B. |

Dans tous les cas, il faut toujours au moins 20 p. 100 de sels neutres.

## Fabrication des savons mous.

Les savons mous ont été fabriqués avant les savons durs. Pline parle de mous et des durs. En Provence, le savon mou s'appelait le savon *roux* et se préparait par la caustification d'une lessive de *cendres de bois*.

Il faut éviter l'excès de la soude dans les savons à potasse (mous) et donner de la fermeté par le mélange des corps gras; l'excès de soude donne des savons qui se décomposent ensuite spontanément. Les savons mous sont meilleurs que les durs pour le lavage des matières textiles qu'ils rendent souples. Ils sont aussi plus solubles. Il est préférable de prendre comme graisses les huiles de lin, de chènevis, d'œillette et de caméline.

Parmi les huiles de lin, il faudrait préférer les huiles de France, de Belgique et de Hollande, mais elles sont trop chères. Celles de Russie et de la Plata sont bonnes. Celles de Bombay sont mauvaises ; elles donnent des savons qui cristallisent.

Il est cependant utile d'introduire quelquefois de la soude et des sels neutres qui rendent la pâte ferme, transparente, diminuent la durée de la cuisson et le prix de revient.

La fabrication des savons mous comprend des opérations dont l'ensemble s'appelait le *brassin*. Ce sont :

1° *Empâtage*. — On prend des huiles anciennes un peu rances et on verse la lessive avant la graisse (à 10° B. avec des huiles nouvelles et 15° B. avec des huiles anciennes).

On verse les huiles dès que la lessive est à 80° centigrades.

On évite l'ébullition, et on bat avec une pelle de bois lorsque la mousse devient trop abondante, en même temps qu'on ajoute de la lessive. A la fin, on fait bouillir quelque temps. La glycérine séparée chimiquement reste imprégnée dans le savon.

2° *Clarification*. — On ajoute une lessive à 18°-20° B., et on fait bouillir fortement; la pâte s'éclaircit et la mousse qui était légère devient épaisse. On fait un essai en prenant de la pâte sur un verre de montre ; si on a mis trop de lessive, le savon est visqueux et laisse échapper de la lessive ; si on n'en a pas mis assez, le savon est dur et transparent. On l'abreuve alors avec une lessive à 30° B.

Si tout est bien, on passe à la cuisson.

3° *Cuisson*. — On évapore la masse. La mousse disparaît, la pâte se fonce, se resserre et des grosses bulles viennent crever. Si le savon essayé est en masse gluante, c'est qu'il manque de lessive ; s'il présente une bordure grise qui gagne le centre, c'est qu'on en a ajouté de trop. On ajoute alors une solution de carbonate de potasse (doucette).

4° *Tirage à point*. — On examine le savon sur une plaque de verre. Il doit se concréter en écailles avec un bord blanc et être plus ferme à la surface qu'à la base. Le savon pris entre deux doigts que l'on écarte ensuite, doit se séparer en deux cônes droits sans filer.

Alors, on abat le feu et le lendemain on coule en tonnes.

On essaie avec des mélanges réfrigérants si le savon refroidi dans une éprouvette change d'asetc:·

On fabrique un certain nombre de savons mous connus sous les noms suivants

*Savon blanc*. — On prend de l'huile de lin par exemple, le plus souvent, et on la *décolore* en chauffant jusqu'à 50° avec une lessive de potase à 20° B.

On prend 2 kilogrammes de lessive pour 100 kilogrammes d'huile.

*Savon jaune.* — On prend des huiles épurées de lin ou de pavot, avec ou sans huile de palme. On y mêle du jaune d'aniline, de l'acide picrique ou du curcuma.

*Savon rouge.* — On le fabrique surtout avec de l'huile de maïs, et aussi avec de l'acide oléique de distillation.

*Savon vert.* — On le rendait vert avec de l'huile de *chanvre* (et de chènevis); maintenant, on le calcine avec de l'indigo (50 grammes d'indigo et 100 kilogr. d'huile).

*Savon noir.* — Il est fait avec de l'huile de lin brute et de l'acide oléique de saponification et des résidus d'épuration d'huile de lin ou de colza.

*Savon grenu.* — Il se produit lorsqu'on mélange aux huiles ordinaires une graisse riche en acides stéarique ou palmitique qui donnent une cristallisation dans la pâte du savon. Il ne se fait que vers 15°.

## SAVONS DE TOILETTE

Le matériel des savons de toilette que Paris a innovés et dont la fabrication continue dans la région de Paris, ne diffère pas beaucoup des autres, relativement à la saponification ; mais la pâte à savon a besoin ici d'être colorée, parfumée, assouplie et embellie par une série de manipulations.

On se sert comme générateur à vapeur et moteur combinés du modèle Hermann-Lachapelle, d'un maniement qui n'exige pas d'habileté; *comme chaudière* on prend une chaudière chauffée par un serpentin à vapeur qui peut servir de refroidisseur si on le fait parcourir par de l'eau froide.

On emploie aussi une chaudière à double fond dans lequel passe aussi alternativement de la vapeur échauffante ou de l'eau rafraîchissante. C'est le système Beyer frères dont le mélangeur est formé d'un arbre vertical portant des bras aux extrémités desquels sont fixées des chaînes qui brassent le mélange.

Les mises sont en tôle ou en bois et toujours plus petites que pour les savons ordinaires.

### Fabrication mécanique.

Après la sortie des mises il y a dix opérations.

1° *Division des blocs.* — Elle se fait directement sur les tables de savon sortant des mises avec un découpoir quelconque. Celui de Beyer frères coupe des morceaux de 455 millimètres sur 1 mètre.

2° *Découpage en copeaux.* — Il est fait avec un rabot à six couteaux du système du rabot rotatif Baudoux. Le découpage a pour but de sécher la pâte avant de la brasser.

3° *Séchage.* — On sèche dans des étuves en briques avec porte en tôle. Elles sont bien ventilées. Le séchage est poussé jusqu'à n'avoir plus que 10 à 12 p. 100 d'eau.

4° *Mélange des couleurs et des parfums.* — On pulvérise les couleurs, on les délaie avec de l'huile ou de l'alcool, ou de la lessive faible, ou de l'eau

chaude ; on les triture avec les essences, on verse le mélange sur les copeaux précédents dans une caisse en bois doublée de zinc et on mélange avec soin le tout.

5° *Broyage.* — On broie le tout avec des cylindres en granit de 50 centimètres de diamètre sur 70 centimètres de longueur. Afin d'éviter que les copeaux ne soient réduits en poussière s'ils étaient trop secs, on peut les additionner d'un peu de savon humide venant des mises.

Le broyage avec trois cylindres dure cinq minutes pour 30 kilogrammes. C'est la *passe*.. On peut faire plusieurs passes. On peut prendre la broyeuse-mélangeuse à trois cylindres Lambert et fils qui est munie d'un système de raclettes, l'une dentelée, l'autre unie, qui grattent les cylindres.

6° *Pelotage et boudinage.* — Il existe des machines qui ont pour but de comprimer les rubans de pâte précédents et d'en faire des boudins homogènes, serrés et polis.

7° *Découpage.* — Il se fait avec un découpoir mécanique actionné par une pédale.

8° *Modelage.* — C'est une presse qui modèle avant de frapper définitivement. Cela ne se fait pas souvent.

9° *Séchage.* — On sèche *rapidement* les savons après découpage, avant la frappe.

10° *Frappage.* — On emploie les presses *Morane aîné* ou *V^ve^ Lambert et fils* et la presse à vapeur *Beyer frères*. On frappe 500 pains à l'heure au moins.

Parmi les appareils assez récents qui constituent des perfectionnements, je citerai la *broyeuse-sécheuse continue* de MM. Des Cressonnières (savonnerie Maubert), le *séchoir automatique continu* et l'*appareil solidificateur* de MM. Beyer frères.

1° *Broyeuse Des Cressonnières.* — L'appareil a pour but de prendre la pâte à la sortie de la chaudière, de la sécher, la colorer et la diviser en copeaux pour l'envoyer toute prête aux boudineuses.

Il se compose d'un bac dans lequel la pâte très chaude est amenée à l'aide d'une pompe. Là, elle est brassée avec des matières colorantes et des parfums ; puis elle coule sur sept cylindres horizontaux superposés où elle se refroidit ; de 80 à 90° elle arrive à 50 ou 55° centigr. et subit l'action de racloirs qui la divisent en copeaux.

Alors elle est solide, et elle tombe en copeaux sur une toile qui l'entraîne dans un couloir traversé par un courant d'air à 60° (ou 55°) ; elle met six minutes à faire 36 mètres.

Les copeaux ainsi séchés ne contiennent que 18 p. 100 d'eau et passent de suite à la boudineuse.

2° *Séchoir automatique continu* (Beyer frères). — Dans une trémie arrive la pâte de la chaudière préalablement solidifiée qui est dirigée sur une broyeuse à deux cylindres qui en fait des lamelles minces, lesquelles tombent sur des toiles horizontales parallèles entre elles et superposées de telle sorte que la pâte qui quitte une toile tombe renversée sur la toile inférieure. Toutes ces toiles sont dans un bâtis chauffé à + 70° centigr. avec un calorifère ou mieux avec des tuyaux dans lesquels circule la vapeur d'échappement d'un générateur.

Ce séchoir a 20 mètres carrés de surface; avec un seul ouvrier, il produit 1 000 kilogrammes de savon en vingt-quatre heures avec une force motrice de 2 chevaux.

3° *Appareil solidificateur* (des mêmes). — Il se compose d'un ruban métallique qui roule d'un côté sur un tambour refroidisseur à circulation d'eau et à l'autre extrémité sur une poulie plus petite et montée en haut du séchoir. La pâte arrive liquide; elle est solidifiée et montée par le ruban métallique qui roule sans s'arrêter. Elle arrive au-dessus de la trémie dans laquelle elle tombe par l'effet d'un racloir qui la détache du ruban métallique.

## Fabrication des pâtes de savon de toilette.

Elle ne se fait pas toujours de la même manière, car on divise ces savons en quatre catégories :

1° Savons à chaud; 2° savons mi-chauds; 3° savons à froid; 4° savons par refonte.

Dans toutes ces fabrications, il faut des matières très pures.

Comme essences on prend des essences étendues en général de cinq à six fois leur poids d'alcool à 90°.

Pour les savons chers on prend des baumes et poudres aromatiques d'origine végétale ou animale, tels que le musc, l'ambre gris, le castoréum ; pour ceux bon marché, des essences artificielles : amandes amères (aldéhyde benzoïque), niobé, mirbane (nitro-benzène), musc artificiel (obtenu par 1$^{p}$ de succin et 4$^{p}$ d'acide nitrique).

Les matières colorantes sont : les matières colorantes minérales telles que le vermillon, l'outremer, le jaune de cadmium, etc. ; les matières organiques sont le caramel, le cacao, les matières d'aniline. Celles-ci manquent de fixité.

Les *savons chauds* sont faits par le procédé marseillais et soumis à l'ébullition quelques heures avec des lessives de 10° B. jusqu'à 20° B. à la fin.

Le meilleur est le savon d'axonge.

Les *savons mi-chauds* sont obtenus avec des lessives commençant à 20°, finissant à 25° B. et cuits juste jusqu'à consistance désirable.

Les *savons à froid* contiennent toute leur glycérine et sont bons pour la peau. Ils sont faits à 40 ou 50° centigr. avec des lessives à 36 et 40° B. Le carbonate de potasse est nécessaire. Il n'y a plus ici ni relargage, ni cuisson, ni liquidation.

On aide à la combinaison par une solution de gomme ou de sucre. On met le parfum et on le colore en *mise* seulement.

Le *savon dit à la violette* contient en plus de la racine de violette pulvérisée, du musc, de la bergamote, du citron, du cassia, de la myrrhe, du néroli et des baumes du Pérou et de tolu.

Le *savon oriental* est fait avec 3$^{kg}$,5 de sel marin pour 80 kilogrammes d'huile de coco.

Le savon de glycérine dit « au miel » n'en contient pas, mais il renferme de la cire jaune.

Les *savons par refonte* ne proviennent pas de la fonte des déchets de savon de toilette, mais des savons blancs ordinaires que l'on réduit en copeaux et que

l'on chauffe avec une proportion d'eau inférieure à 50 p. 100. Si on met beaucoup d'eau, on ajoute du sel marin avant de faire la cuisson.

Il faut agiter assez afin de ne pas avoir de grumeaux et pas trop pour ne pas mélanger de l'air à la fonte, ce qui la rendrait spongieuse. On coule en mises où l'on colore et parfume.

*Savons transparents.* — On dissout le savon blanc dans son poids d'alcool à 90° bouillant dans un appareil fermé à réfrigérant. On laisse refroidir, on décante la solution, les impuretés restent au fond ; le liquide évaporé en mises donne un savon transparent. Il revient trop cher ; on remplace l'alcool par le sucre et la glycérine ajoutés aux corps gras et à la lessive caustique. L'effet est le même. On arrive même avec du sucre (seul un tiers du poids des huiles) en ne dépassant pas 35 et 40° centigr. ; la lessive est à 38° B.

*Savons légers.* — On dissout au bain-marie un bon savon réduit en copeaux dans la moitié de son poids d'eau. On amène la température à être de 80° centigr. et on brasse avec un agitateur à ailettes jusqu'à ce que le volume de l'écume soit assez grand. On a un savon qui nage sur l'eau parce qu'il contient son volume d'air.

A Stuttgart, en 1881, on a fait un savon léger avec du bicarbonate de soude.

Le gaz carbonique dégagé pendant la cuisson donne des cavités qui rendent le savon léger.

*Savon déshydraté* de MM. Brandt et Fude, de Berlin. — C'est un savon chauffé à 40, puis 70, puis 80° sur des toiles, puis pressé à l'aide d'une presse hydraulique.

*Savon de vaseline.* — Il est fait avec l'huile de coco (100 kilogr.) et 50 kilogrammes d'eau mêlés à 13 kilogrammes d'hydrate de soude solide sous cinq atmosphères de pression pendant quatre heures. Puis on ouvre, on met 50 kilogrammes d'eau et 20 kilogrammes de vaseline ; on ferme, on chauffe deux heures. On ouvre de nouveau, on ajoute 50 kilogrammes d'eau bouillante et le parfum ; on ferme, on abandonne deux heures, puis on moule.

Richard Lagerie, à Roubaix, a imaginé une nouvelle méthode pour produire la marbrure. Il mélange les pâtes incolores et colorées à froid après les avoir séparément réduites en copeaux ; puis il les comprime, et obtient ainsi des dessins.

*Savon en feuilles.* — En 1882 J. Bankmann, de Vienne, fit des cornets formés de feuilles de papier alternant avec des feuilles de savon comprimé en feuilles mesurant 8 centimètres et demi sur 6 centimètres et demi et 1 demi-millimètre d'épaisseur.

*Savon en poudre.* — C'est un savon obtenu en copeaux réduits d'abord en feuilles, puis desséchés, puis broyés et tamisés. Ce savon se dissout totalement dans l'eau et l'alcool bouillant. Il est gardé dans des feuilles d'étain.

*Essences de savon.* — Ce sont des dissolutions alcooliques de savons.

*Savons mous de toilette.* — On les appelle des crèmes d'amandes ou crèmes cosmétiques. Ils ont pour base la potasse et des corps gras mous, tel le saindoux, avec 10 à 15 p. 100 d'huile de coco qui fait mousser. On ajoute quelquefois de la glycérine.

Pour conserver le savon de toilette on a imaginé de faire un savon de

volume si petit qu'il suffise à chaque lavage. Chaque savon est recouvert, ou d'une enveloppe soluble qui le protège ou d'une enveloppe insoluble telle que le collodion. On emploie chaque fois un de ces petits savons. On évite ainsi l'altération de la pâte et l'évaporation des parfums de nos savons de toilette qui sont destinés à servir assez longtemps.

## SAVONS RÉSINEUX

### Propriétés de la résine.

La résine est le résultat de la distillation de la térébenthine. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool de bois, l'éther, etc. ; elle se ramollit à 78°, fond à + 100°. La densité est 1,070. Elle se compose d'acides pinique, pimarique, sylvique, colophanique ; donc, elle peut être transformée en savon quoi qu'en ait pensé Pelouze, puisqu'elle donne des résinates alcalins Elle rend le savon plus soluble, plus mousseux et apte au nettoyage des matières résineuses fixées aux fibres des tissus, et au savonnage avec des eaux calcaires ou salées. Le savon de résine ne peut être employé seul, il faut le mélanger aux autres savons.

Il a été introduit en savonnerie en Écosse en 1827, puis en Amérique.

La résine, c'est la colophane.

On la purifie de deux manières :

1° On la fond et on décante la partie supérieure bien fluide ; les impuretés restent au fond :

2° On fait bouillir 100 kilogrammes de résine avec 20 kilogrammes d'une solution de sel marin à 6° ou 8° B. pendant une heure et on brasse. On décante la solution saturée qui surnage. La résine réunie au fond est bien décolorée. (Il faut quelquefois recommencer deux ou trois fois de même.)

### Emploi de la résine.

On introduit la résine au moment de la cuisson seulement (le relargage en précipiterait une partie et la chaleur trop prolongée en enlèverait quelques principes volatils ou entraînables).

La résine ne doit pas être mise en quantité supérieure au tiers des graisses ; 25 à 30 p. 100 pour le suif, 10 à 15 p. 100 seulement avec l'acide oléique. On peut en mettre plus avec les savons durs qu'avec les mous. L'avantage de l'introduire dans un chaudron criblé est qu'elle ne tombe pas au fond avant de se saponifier.

On masque l'odeur de la résine avec l'essence de mirbane ou d'aspic. On donne de la consistance en introduisant dans la pâte des savons résineux du carbonate de soude anhydre.

MM. Domeier et Nickels en 1884 ont fabriqué un résinate de glycérine en chauffant ensemble de la résine en poudre et de la glycérine, ou bien, en faisant fondre 4 p. 100 de soude caustique dans la glycérine et en ajoutant 16 p. 100 de résine en poudre ; on incorpore ces résinates de glycérine dans des savons ordinaires dans la proportion de 10 à 15 p. 100.

On fait des savons résineux avec les : *savons levés sur lessive en une seule opération*, et avec les *savons d'empâtage à chaud*. Moins souvent, on emploie les savons relargués.

On peut éviter les inconvénients du savon résineux en sachant ne pas abuser de la résine qui, en effet, peut donner à la laine, au coton, à la soie, un luisant graisseux nuisible à l'apprêt, au mordançage, à la teinture.

Comme savon de toilette, l'excès de résine donne un savon poisseux et d'une odeur particulière et désagréable.

## SAVONS SILICATÉS

Le silicate de soude présente des analogies avec les oléostéarates. C'est aussi un alcali neutralisé par un acide faible. Il donne une mousse abondante et peut être utilisé avec des eaux salées et calcaires. Il s'agit toujours d'un silicate basique, mais il doit l'être le moins possible. Le silicate français contient :

| | |
|---|---|
| $Na^2O$ | 6,60 |
| $SiO^2$ | 26,60 |
| $H^2O$ | 68,80 |

On le fait en fondant dans un four analogue au four des verriers un sable blanc très pur avec du sel de soude carbonaté très riche. On a une masse vitreuse qui, concassée, est chauffée dans un digesteur avec de la vapeur d'eau à 4 ou 5 atmosphères. On a une solution visqueuse à 35 à 36° B. utilisable directement. Pour ne pas transporter l'eau de cette dissolution, la maison Van Baerle et Wöllner, de Worms-sur-Rhein, vend le silicate vitreux et fournit le digesteur à ses clients qui font eux-mêmes la dissolution.

Le silicate le plus visqueux, le meilleur en savonnerie, marque 30 à 35° B.

Le silicate anglais est plus concentré, il est à 39°,5 B.

Si l'on prend 125 kilogrammes de silicate français et 9 kilogrammes d'eau on a un produit qui a la même composition que 100 kilogrammes de silicate anglais.

Le silicate allemand peut lutter avec le silicate français, mais de plus, les Allemands vendent deux silicates préparés : le premier est pour les savons durs ; il renferme :

| | | |
|---|---|---|
| Silicate de *soude* à 30° B | 80 | kilogrammes. |
| Lessive de *soude* à 40° B | 4 | — |
| Solution de chlorure de potassium à 20° B | 16 | — |

le deuxième pour les mous :

| | | |
|---|---|---|
| Silicate de *soude* à 30° B | 62 | kilogrammes. |
| Lessive de potasse à 40° B | 6 | — |
| Solution de chlorure de potassium à 20° B | 32 | — |

### Mode d'emploi du silicate.

*Savons durs.* — Pour les *savons de relargage* on verse la pâte après cuisson quand elle est à plus de 50° dans une chaudière contenant une lessive

neutre dans laquelle on a versé le silicate, et on maintient à 50°; ou bien on verse le silicate avec un arrosoir sur la pâte dès qu'elle est coulée en mises.

Pour les *savons d'empâtage*, on introduit le silicate (préparé d'abord en chaudière comme avant) sur la pâte avant de la couler en mises.

Pour les *savons dijonnais*, on fait comme pour ceux d'empâtage. On verse le silicate (*additionné de lessive caustique* à 18 ou 20° B.) *après* avoir versé la matière colorante en chaudière.

Pour les *savons marbrés mécaniquement* on verse le silicate en mises sur la pâte avant de verser la matière colorante liquide que l'on va ensuite brasser pour faire la marbrure. Le silicate empêche la dessiccation du savon, le durcit, le rend brillant.

*Savons mous.* — Lorsqu'après cuisson la pâte est a 70° centigr., on lui ajoute en chaudière le silicate mêlé d'une lessive de potasse caustique préalablement chauffée à la même température de 70° centigr. et on brasse.

La résine peut être mélangée de 10 p. 100 de silicate, les graisses de 20 p. 100.

Le silicate de potasse est plus cher que celui de soude, mais il risque moins de donner des savons troubles et les rend plus onctueux. On doit le mêler avec une lessive de potasse.

Pour les savons mous, afin de ne pas compromettre le tirage à point, il est bon de faire quelques essais avec la pâte et le silicate avant d'introduire tout le silicate dans la totalité de la pâte. C'est chaque fois un tâtonnement.

Les savons silicatés colorés par des matières d'aniline se décolorent d'abord au moment du refroidissement; puis, après quelques jours, la couleur reparaît. Il faut le savoir.

Les savons silicatés ont des inconvénients. Ils sont mauvais pour les usages industriels; ils détruisent les matières colorantes. La silice se sépare et *coupe* les fibres superficielles de la laine qui n'a plus de solidité; la soie souffre aussi beaucoup; pour le chanvre et le lin l'inconvénient est moindre. Le poids de l'étoffe peut croître, car la silice y reste fixée.

Pour le linge à pansement, la silice restée dans le tissu agit comme une substance irritante qui empêche les plaies de guérir (*Dr Vohl*).

## SAVONS INDUSTRIELS ET MÉDICINAUX

**Savons industriels.** — Ils sont utilisés pour le lavage des laines, le foulage des draps, la teinture et l'impression.

On prend autant que possible l'huile d'olive (souvent additionnée de sésame et d'arachide) ou l'acide oléique de bonne qualité.

Si on a un excès d'acide gras ou de graisse on a des tissus tachés qu'il faut nettoyer à la benzine et réapprêter. Si on a un excès d'alcali tous les tissus sont altérés. Donc il faut des savons bien neutres.

On s'est servi à Lyon avec avantage d'un savon d'huile de pulpe d'olive.

Il faut éviter d'employer l'excès de savon dans le traitement avec la soie qui deviendrait moins souple et plus brillante. Nous ferons les mêmes observations pour les savons durs et les mous.

Les principaux savons industriels sont les suivants :

*Savon hydrofuge de Menotti*; il contient de l'alumine et de la gélatine et rend les étoffes imperméables.

*Savon à détacher* et le *savon au fiel de bœuf*, qui contiennent du fiel de bœuf et de l'huile de coco.

*Savon de cuivre et de fer.* — C'est un savon ordinaire mêlé à une solution de sulfate de cuivre qui donne un savon vert; avec le sulfate de fer, on a un savon marron. Ils sont solubles dans l'essence de térébenthine. Celui de cuivre est employé dans le bronzage antique, celui de fer sert pour le bronzage florentin. Il ne s'agit que d'objets en plâtre.

*Savon de cire* (encaustique). — On le fabrique en faisant bouillir pendant un quart d'heure : 4 kilogrammes d'eau, 125 grammes de carbonate de potasse raffiné, 1$^{kg}$,250 de cire jaune, 165 grammes de savon mou diaphane. C'est un mélange; la cire n'est pas saponifiée, il faudrait de la potasse caustique pour dissoudre l'acide cérotique et saponifier les graisses spéciales.

*Savon au sable.* — C'est un savon d'empâtage à l'huile de coprah auquel on incorpore du sable.

Il sert à récurer les étains, les tables de bois, les pierres à foyer, les éviers, etc.

*Savons pour la conservation des dépouilles d'animaux.* — Ceux-ci contiennent de l'acide arsénieux et du savon marbré de Marseille, du camphre et de la chaux vive avec du carbonate de potasse et de l'eau.

**Savons médicinaux.** — Ce sont des savons à bases alcalines additionnés de matières médicamenteuses ou des savons à bases d'oxydes métalliques qui les rendent insolubles.

On a appellé *saponés* des savons additionnés de matières médicamenteuses qui n'enlèvent pas les propriétés ordinaires des savons; les *saponures* sont des *poudres de savons* mêlées à des matières extractives; les *saponulés* sont des alcoolés contenant assez de savons pour se *prendre en masse*.

On fait les savons suivants :

Le *savon à l'acide phénique*. On ajoute à la pâte du sucre et de la glycérine.

Le *savon à l'acide salicylique*.

*Le savon ammoniacal* fait avec de l'ammoniaque et de l'alcool.

Le *savon amygdalin* à l'huile d'amandes douces.

Le *savon animal*, à la moelle de bœuf purifiée.

Le *savon arsenical*, à l'arsenic et au camphre.

Le *savon au beurre de cacao*.

Le *savon camphré*, fait avec du camphre, de l'essence d'amandes amères et de la teinture de benjoin.

Le *savon chirurgical* de Reverdin de Genève est un bon savon antiseptique et non irritant fait avec de l'huile d'amandes douces et du sulfophénate de zinc, de l'essence de rose et des lessives de potasse et de soude.

Le *savon de gaïac*.

Le *savon de goudron*, fait à l'huile de coco avec du goudron de hêtre.

Le *savon de Naples* au beurre de muscade et à l'eau de laurier rose.

Le *savon d'opodeldoch*, au camphre avec de l'essence de romarin et d'origan.

Le *savon au pétrole*.

Le *savon au soufre*, fait avec de la fleur de soufre et du savon blanc.

Le *savon à la térébenthine*, *à la vaseline*, etc.

Enfin le *savon d'oxydes à base terreuse*. Ce sont des *emplâtres* dont la base est la litharge.

## PROCÉDÉS PARTICULIERS DE SAPONIFICATION

### 1° Saponification sous pression.

Elle a été imaginée en Angleterre (1856) et développée en Amérique ; elle est avantageuse.

*M. Dunn* opère sous 2 à 3 atmosphères. *M. Mouveau* opere à 150 et 160°. Ils font les savons d'empâtage.

*M. Spinelli* a pris un brevet en 1883, pour l'application de la pression aux savons suivant la mode marseillaise.

*M. Lombard* a breveté certains appareils pour le même but.

M. Spinelli termine la cuisson dans l'autoclave et fait en dehors seulement la liquidation ; M. Lombard fait la *cuisson* et la *liquidation* en dehors.

### 2° Saponification par émulsion.

On émulsionne les corps gras à une température supérieure à leur point de fusion avec une eau savonneuse brassée énergiquement avant de mettre les corps gras en contact avec la lessive. Il en résulte une économie de temps et de combustion.

Ce sont les procédés Mège-Mouriès (1854), Bignon (1867), Weineck (1881).

### 3° Saponification instantanée.

*M. Rivière* mélange une lessive et un corps gras, dans les proportions théoriques, dans une chaudière fermée et les soumet à un jet de vapeur de 4 à 5 atmosphères ; il en résulte une émulsion des corps gras et empâtage si intime que la cuisson est inutile. On relargue avec une solution de sel marin et on coule en mises.

*Procédé Courtonne.* — On se sert des alcools éthylique, méthylique et de l'alcool dénaturé. On les emploie pour les savons à la grande chaudière et aussi pour ceux à la petite chaudière. On chauffe à 80° ; la lessive de soude à 36° est mêlée à l'alcool à 90-95° Gay-Lussac et à l'huile. On fait arriver un jet de vapeur.

Après quelques minutes on a un savon neutre, parfait, sans nouvelle lessive ni relargage. Il reste à faire la cuisson comme d'habitude.

On gagne du temps et de la main-d'œuvre, mais il faut récupérer l'alcool, ce que sait faire M. Courtonne avec ses appareils.

## FALSIFICATION DES SAVONS

D'après les idées de Balard et surtout d'après la décision de l'Association scientifique de France, réunie à Marseille en 1868, on considère comme falsi-

fication toute introduction d'une substance inerte ou tout excès d'eau ; mais *juridiquement* on ne peut invoquer que la loi de 1851 qui punit, d'une façon générale, le fait de tromperie sur la quantité de la marchandise vendue.

Les substances *ajoutées* par fraude sont minérales ou organiques. Les minérales solubles sont les sels : $SO^4Na^2$, $CO^3Na^2$, KCl, NaCl, et les insolubles sont le carbonate de chaux, le kaolin, le talc, le sulfate de baryte.

Les matières végétales sont le glucose, le lichen carragaheen, la mélasse qui sont solubles et l'amidon de riz, la fécule de pomme de terre et les pulpes de pomme de terre qui sont insolubles.

L'amidon de riz n'a pas d'inconvénients.

## ANALYSE DES SAVONS

### 1° Méthode ordinaire.

On dose : l'*eau*, les *acides gras*, l'*alcali*, la *glycérine*, les *matières étrangères solubles et insolubles* et la *résine*.

L'eau est représentée par la perte de poids provoquée par l'action de la chaleur poussée peu à peu jusqu'à 130° C. On opère sur 10 grammes de matière.

Pour les *acides gras*, on opère sur 50 grammes.

On dissout dans l'eau bouillante. On ajoute de l'acide chlorhydrique ou sulfurique en excès. On chauffe quelques minutes. Les acides gras surnagent. On laisse refroidir. On perce la couche d'acides gras pour laisser écouler l'eau. On fond plusieurs fois le gâteau avec de l'eau bouillante pour éliminer l'acide en excès. On égoutte le gâteau de graisse ; on le sèche à 110°. On pèse ; on déduit 3,25 p. 100 pour l'eau combinée afin d'avoir le poids des acides gras anhydres.

Si le gâteau d'acides gras refroidi est trop fluide, on le fond avec un poids connu de cire blanche et on laisse refroidir.

Si on veut avoir le poids des graisses non saponifiées dans le savon, on prend 25 grammes de savon, on dissout dans l'eau bouillante. On ajoute une solution de chlorure de baryum. On a ainsi, à l'état insoluble, un savon de baryte et les graisses. On recueille le précipité total, on lave, on sèche ce précipité. On l'épuise par l'éther qui dissout les graisses. On évapore l'éther. On a les graisses non saponifiées.

Pour les alcalis, on prend 10 grammes de savon, on incinère, on dissout dans l'eau bouillante. On dose l'alcali dans la solution froide.

Si on veut l'alcali libre, on dissout le savon dans l'eau ; on précipite le savon neutre par le sel marin, on filtre, on lave, on dose l'alcali dans la solution comme d'habitude.

*Glycérine.* — On prend 100 grammes de savon et 1 000 grammes d'eau bouillante. On ajoute de l'acide sulfurique ou chlorhydrique qui sépare les acides gras et les glycérides. On filtre. On sature le liquide par le carbonate de soude, on évapore, on reprend par l'alcool. On évapore l'alcool. On pèse le résidu R. On calcine. On pèse le nouveau résidu R'. R — R' représente le poids de glycérine.

*Résine.* — On dessèche 10 grammes de savon. On l'épuise par l'éther. On évapore. Le résidu est formé par la résine.

*Matières étrangères.* — On se fonde pour un essai rapide sur ce que l'alcool à 90° de concentration et à l'ébullition dissout le savon et pas les impuretés dont le dépôt après refroidissement de la solution alcoolique est visible. On les épuise alors par l'eau qui les divise en deux classes: solubles et insolubles dans l'eau ; puis, on en fait la recherche par des méthodes spéciales à chacune d'elles.

### 2° Méthode Deiss.

C'est une méthode par liqueur titrée avec le méthyle orangé n° 3 de Poirrier, comme indicateur (on s'arrête de verser l'acide quand la liqueur devient rose).

*Manière d'opérer.* — On dissout 10 grammes de savon dans 100 centimètres cubes d'alcool fort au bain-marie. On fait ensuite barboter l'acide carbonique qui s'unit à l'alcali libre et précipite l'alcali sous la forme de carbonate insoluble dans l'alcool. On filtre.

Sur le filtre reste le carbonate provenant de l'alcali libre. On le dissout dans l'eau, on dose avec la *liqueur normale décime* d'acide chlorhydrique dont le nombre de centimètres cubes $\times$ 0,0053 donne le poids du sel $CO^3Na^2$ provenant de la soude libre du savon.

Dans la solution alcoolique filtrée, on verse la liqueur *normale* d'acide chlorhydrique. Le *nombre* de centimètres cubes $\times$ 0,031 donne le poids de $Na^2O$ des savons, et *ce nombre* $\times$ 0,280 donne le poids d'acides gras de 10 grammes de savon (1).

## LA GLYCÉRINE

La glycérine a été découverte en 1779 par Scheele, qui l'appela principe doux des huiles ; son rôle chimique fut défini par Chevreul en 1823, et sa fonction d'alcool triatomique a été établie par Berthelot. Sa densité est 1,260 à 15° C. ; son point d'ébullition est + 280°.

Elle peut cristalliser très difficilement.

Sa proportion dans les graisses naturelles varie de 5 à 10 p. 100.

*Usages.* — Elle sert à empêcher l'efflorescence des sels sur le carmin d'indigo desséché (Pohl). On fait une colle avec la dextrine, le sulfate d'alumine, l'eau et la glycérine pour les tisserands (Mandet). Elle sert dans les encres et dans la composition de papiers à copier (Vasseur et Houbigant). Elle est employée pour l'extraction des aromes des fleurs (Tichborne). Elle maintient l'humidité des ciments, mortiers et colles.

Comme antiseptique, on la recherche dans la brasserie, et la conservation des cuirs non tannés.

Elle sert en parfumerie, pour certaines préparations, dans la fabrication du vinaigre, de la moutarde, du chocolat. Elle entre dans la colle des rouleaux

(1) On lira avec profit le *Traité de Savonnerie* de Moride, auquel j'ai emprunté tous les détails techniques de ce chapitre sur la fabrication des savons.

d'imprimerie. Elle est utilisée pour empêcher l'eau de geler (compteurs) et pour lubréfier les organes des montres et des appareils délicats.

Elle est employée pour faire la nitroglycérine.

Dans le commerce de la glycérine, il ne faut pas employer l'aéromètre Baumé (nous en avons déjà parlé). On fait des confusions avec le Baumé revu par Berthelot. On doit prendre la densité avec le densimètre Salleron.

On fraude avec de la mélasse la glycérine blonde et, avec du glucose, la glycérine blanche. Mais en agitant avec le chloroforme on ne dissout que la glycérine et pas les sucres.

Le bichromate de soude chauffé avec la glycérine ne donne pas de coloration si elle ne contient pas de sucre.

## EXTRACTION DE LA GLYCÉRINE

Il faut pour l'extraire des corps gras les appareils suivants :

Un *générateur* à haute pression, à 10 à 12 atmosphères ;

Un *autoclave* en cuivre de 18 à 20 millimètres d'épaisseur, capable de résister à 10 ou 12 atmosphères ;

Un *filtre-presse* pour séparer les acides gras entraînés ;

Des *évaporateurs*.

Nous ne parlerons que de l'*autoclave* et des évaporateurs. On prend le modèle Morane aîné avec et sans agitateur pour l'autoclave (voir fig. 96).

Si on a choisi le modèle sans agitateur, la vapeur s'introduit par une crépine à la partie inférieure, ce qui favorise le brassage. Si on prend celui avec agitateur, le liquide circule de bas en haut et sort à la partie supérieure par des trous. Il circule de haut en bas à l'extérieur.

On prend aussi le système Droux ; l'appareil a la forme sphérique.

Les *évaporateurs* sont (voir fig. 54) les appareils Morane, Chenailler et Droux, construits sur le même principe.

Celui de Morane est un bac dans lequel tourne un arbre creux portant huit serpentins traversés par de la vapeur qui passe en sens inverse de deux en deux, c'est-à-dire que la vapeur circule du centre à la périphérie pour le premier et de la périphérie au centre pour le second, etc.

### Extraction de la glycérine des lessives.

Le premier brevet pour extraire la glycérine des lessives usées de savonnerie est celui de Reynolds (1858). Mais, on ne l'a mis en pratique que plus tard. Les lessives de relargage étant mêlées à d'autres et le tout plusieurs fois refiltré donne un liquide assez riche en glycérine. On peut extraire 4 à 5 p. 100 de glycérine à 28 p. 100.

Voici comment on opère à Marseille :

On traite les lessives par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique afin de détruire les sulfites et hyposulfites, puis on évapore jusqu'à 30° B., dans des appareils rotatifs afin d'éviter le dépôt des sels au fond des chaudières qui empêchent l'action de la chaleur du foyer.

Ensuite, on détruit les sulfures par l'acide sulfurique et l'insufflation d'air chaud. On concentre à 35°-36° et on extrait la glycérine par trois procédés différents :

1° On distille dans le vide. C'est délicat, ce n'est pas à faire dans une savonnerie.

2° On dialyse ; ce procédé est peu répandu.

3° On chauffe la liqueur salée et glycérineuse avec de l'*acide oléique* et on brasse. On refait un glycéride que l'on décomposera ensuite pour régénérer l'*acide oléique* qui servira indéfiniment et la glycérine que l'on distillera.

L'emploi de la soude Leblanc brute contenant des sulfures complique l'extraction de la glycérine.

C'est pourquoi l'on prend du carbonate de soude à l'ammoniaque, ou bien on détruit les sulfures des lessives par le procédé Lombard, comme nous l'avons dit.

M. Hergemann a breveté un procédé qui a pour but de précipiter les corps gras des lessives par la chaux, de précipiter les matières albumineuses par un acide, même l'hydrogène sulfuré, puis d'additionner d'un sel de fer, de manganèse ou de zinc qui achève ces précipitations. M. Hergemann complète encore par l'addition, avec agitation, d'oxyde de fer, ou de manganèse ou de chrome. Il laisse déposer et cristalliser ; la solution est alors bonne pour l'extraction de la glycérine.

## Extraction de la glycérine des corps gras.

Le problème consiste à éviter autant que possible l'élévation de la température qui donne des produits colorés avec les graisses et qui décompose la glycérine. C'est pourquoi le procédé de Tilghmann, ingénieur américain, a été abandonné ; il opérait à 320° environ la saponification de la glycérine en présence de l'eau. Melsens, de Bruxelles, fit à peu près de même. Mais tous deux prouvèrent que l'eau seule et la chaleur suffisent à la saponification.

Je passe sur l'historique. Voici comment on opère : On amène par un montejus les corps gras dans un autoclave. On fait arriver la vapeur sous 6 ou 8 atmosphères, soit à 159°,2 ou à 170°,8, cela pendant six heures, et c'est suffisant. On laisse refroidir. On dirige les liquides dans l'appareil de concentration et les acides gras dans des chaudières à savon.

On prend des évaporateurs rotatifs (cela vaut mieux que les serpentins placés au fond des chaudières). Cela dépense moins de chaleur.

On évapore jusqu'à 7° ou 8° B. On filtre les dépôts. On évapore ensuite jusqu'à 28° B. le liquide en couches minces.

On enlève les sels calcaires déposés au moyen de l'acide chlorhydrique à 10° B. employé à chaud pendant peu de temps.

Le prix de revient est de 1 fr. 50 par 100 kilogrammes de graisse traitée. Si l'on extrait de cette graisse 7 p. 100 de glycérine à 28°, on arrive à 0 fr. 21 pour le prix de 1 kilogramme de glycérine. Il faut ajouter les frais d'installation et d'amortissement du capital.

Une bonne savonnerie a donc intérêt à saponifier ses graisses, à vendre sa glycérine, et à fabriquer ses savons avec des acides gras.

MM. Poullain et Michaud frères ont breveté un procédé de saponification analogue mais faite sous une pression moins forte en ajoutant aux graisses $\frac{1}{100}$ environ de leur poids d'oxyde de zinc et autant de poussière de zinc. On chauffe trois heures.

On opère sur 3000 kilogrammes de graisses, plus 750 kilogrammes d'eau et 10 kilogrammes de poudre de zinc au moins, pour avoir 6 p. 100 du poids des graisses en glycérine. L'oxyde de zinc qui reste mélangé aux acides gras ne nuit pas pour la fabrication du savon, parce qu'il est soluble dans les lessives alcalines.

## Dosage et analyse de la glycérine en savonnerie.

Pour doser la glycérine dans les graisses, on met dans une capsule de porcelaine de $0^m,20$ de diamètre 100 grammes de graisse. On la fond. On ajoute 65 grammes d'oxyde $BaO,9H^2O$ qui fond dans son eau de cristallisation. L'eau qui se dégage traverse la graisse fondue. On brasse tout le temps jusqu'à ce que presque toute l'eau soit évaporée. Alors, on éteint, on ajoute 80 centimètres cubes d'alcool à 95° centésimaux jusqu'à ce que la masse devienne dure. Alors, la saponification est faite. On ajoute 1 litre d'eau distillée, on fait bouillir une heure. On décante. On pile et on lave le savon de baryte. On réunit toutes les eaux de lavage.

On précipite l'excès de baryte par un petit excès d'acide sulfurique dilué. On fait bouillir, on sature l'excès d'acide sulfurique par le carbonate de baryte. On filtre; on lave. On évapore à 50 centimètres cubes, puis après refroidissement à + 15° C. on porte à 60 centimètres cubes et on prend la densité de la solution. *La table de M. David donne la quantité de glycérine.* Il serait difficile de concentrer pour chasser toute l'eau parce qu'à la fin l'eau entraîne de la glycérine dans ses vapeurs. Les suifs contiennent entre 10 et 12 p. 100 de leur poids de glycérine à + 28°.

Dans les savonneries, on analyse les glycérines impures.

On y dose la glycérine en calculant le nombre de centimètres cubes d'une solution titrée de bichromate de potasse, nécessaire à l'oxydation complète de la glycérine.

On y dose les matières organiques par perte de poids, ou en retranchant le poids de la glycérine.

On détermine la teneur en composés sulfurés : hyposulfite, sulfite, sulfure. On calcule en hyposulfite et on dose le soufre par une liqueur titrée d'iode.

On n'a pas de bons procédés pour doser le soufre des sulfures dans un liquide aussi complexe. Le nitro-ferro-prussiate de potassium ne donne aucune réaction nette.

## Extraction des corps gras des eaux savonneuses.

Certaines industries du Nord envoyaient à la rivière (l'Espierre à Roubaix et Tourcoing) des eaux savonneuses, contenant jusqu'à 1 kilogramme de

matières grasses par mètre cube, et ces eaux infectaient le voisinage. Donc, plus par nécessité de ne pas envoyer de telles eaux, que pour récupérer les acides gras, on a étudié le moyen d'extraire ces acides.

Les industries en question sont celles qui donnent :

Les *eaux de peignage des laines* qui contiennent des savons, de l'huile d'olive, de l'acide oléique ;

Les *eaux de foulage des draps*, qui renferment des savons et des terres argileuses, de l'urine, etc. ;

Les *eaux de blanchissage de tissus* où l'on trouve des savons et du carbonate de soude en solution.

Les *eaux des bains usés de teinture* avec leurs savons et les matières colorantes, végétales et animales.

Les *eaux du décreusage et de la cuisson de la soie*, où l'on rencontre des savons, de la gélatine, une matière colorante et une matière albuminoïde étudiée par Müller, avec des matières grasses provenant de la décomposition des matières cireuses de la soie.

Les *eaux des teintureries en rouge turc* contiennent des huiles d'olive, de ricin, de coton, de l'acide oléique et aussi des solutions de savons.

On traite les eaux savonneuses de différentes manières :

1° On laisse déposer les matières insolubles. On ajoute de l'acide sulfurique, jusqu'à acidité au tournesol. On envoie un jet de vapeur et on fait un brassage. Les acides gras surnagent ainsi que les pigments. On les égoutte. On comprime à la presse. On distille dans la vapeur d'eau.

2° On ajoute une solution saturée de sel, et on fait un brassage énergique. Les savons viennent surnager. On les sépare. On les traite par l'acide sulfurique dilué. On a les acides gras libres.

3° On obtient un résultat analogue avec le carbonate de soude en quantité suffisante, à la température de 65° à 70° pendant vingt à trente minutes.

L'eau *décolorée au noir animal et débarrassée* de ses matières grasses peut servir de nouveau.

4° *Procédé Vohl.* — Les précédents ont l'inconvénient de donner, avec les savons calcaires, des sels de chaux peu solubles, qui imprègnent les acides gras, et sont difficiles à séparer.

Vohl traite le tout par le chlorure de calcium, qui précipite les acides à l'état de savons calcaires insolubles qu'il filtre. Depuis, il a remplacé ce chlorure par celui de magnésium.

5° *Traitement de Landolt et Strahlschmidt.* — On précipite les eaux savonneuses par la chaux, qui précipite les acides gras et clarifie l'eau. Le précipité est traité par l'acide chlorhydrique, puis par le sulfure de carbone.

6° *Procédé Gawolovski.* — On détruit les matières colorantes d'aniline par l'hydrogène sulfuré, puis les matières azotées par la potasse mise en contact longtemps.

L'extraction des corps gras des tissus hors de service peut être faite.

Il s'agit d'extraire les corps gras des chiffons ou étoupes lorsque ces corps gras sont d'origine végétale ou animale.

1° *Procédé des bacs à double fond.* — On met dans ces bacs les chiffons à traiter, puis on verse une solution de *soude carbonatée.* On y fait passer de la vapeur d'eau pour faire bouillir. On enlève les chiffons, on les égoutte, on les met dans des tambours tournants avec de l'eau, afin de les rincer.

Les eaux, provenant de toutes ces opérations, sont traitées par l'acide sulfurique, qui met les acides gras en liberté.

2° *Procédé de M. Deiss.* — On sèche les chiffons et les étoupes. On les place dans un cylindre entre deux plaques, dont l'une est mobile, de manière à comprimer ces objets. On fait passer ensuite du sulfure de carbone, qui dissout les graisses. Le cylindre où cela est pratiqué est enveloppé d'un autre cylindre, dans lequel passe la vapeur d'eau, qui échauffe le premier cylindre. Lorsque, par un essai, on voit que le sulfure de carbone a tout dissous, on décante la solution sulfocarbonique. On envoie, dans le cylindre qui contient les chiffons, un courant d'air froid, puis chaud à + 70°, qui enlève tout le sulfure de carbone. Le sulfure de carbone qui a dissous les graisses est distillé, condensé et renvoyé pour redissoudre de nouvelles graisses. On perd 1/2 p. 100 de sulfure de carbone introduit.

3° *Traitement au benzène.* — On dissoudra les graisses dans de la vapeur de benzène arrivant sous pression.

Ce procédé est peu employé.

4° *Modifications de MM. Vaussay et Péan.* — Au lieu de faire entrer le dissolvant sous pression, on fait la pression en comprimant l'air dans l'appareil où se fait la macération; puis, pour chasser l'excès du dissolvant, on fait le vide dans l'appareil au lieu d'envoyer de l'air chaud.

Parmi les acides gras retirés des eaux savonneuses, ceux du suint sont le plus difficiles à employer en savonnerie, à cause de l'acide cérotique qui s'y trouve et qui provient de la *suintine*, matière grasse du suint.

Suivant M. Richard, on peut saponifier facilement cette suintine à froid, si on lui a fait d'abord absorber de l'hydrogène sulfuré, dont elle dissout 100 fois son volume et qui modifie sa composition. La suintine, ainsi saponifiée, serait bonne en savonnerie.

## Glycérophosphate de chaux.

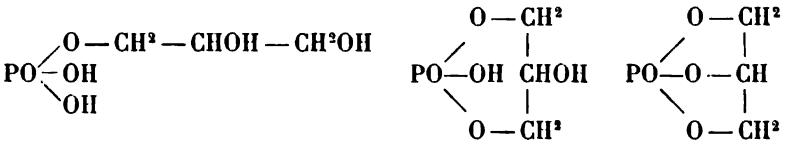
Pour préparer le glycérophosphate de chaux, on a suivi pendant longtemps le procédé de Portes et Prunier, qui consiste à chauffer pendant six jours à 100-110° : 3 kilogrammes d'acide phosphorique à 60 p. 100 de $PO^4H^3$ avec $3^{kg},600$ de glycérine à 28° B.

« Le mélange est repris par l'eau, et saturé par le carbonate de chaux et la chaux ; la liqueur séparée du phosphate de chaux renferme le glycérophosphate de chaux, qui est précipité par ébullition de sa solution ou bien par addition d'alcool. »

Ce procédé fournissait un glycérophosphate dont la composition n'était pas constante ; de plus, on avait remarqué que le rendement est un peu plus élevé quand on laisse la liqueur acide plus longtemps en contact avec le carbonate de chaux, avant de terminer la saturation par la chaux.

L'explication de ces phénomènes a été donnée par P. Carré, qui a montré

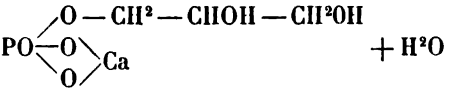
que l'éthérification de l'acide phosphorique par la glycérine donne naissance aux trois éthers suivants :



Or, le premier seul peut donner le glycérophosphate de chaux ordinaire. Le second peut par hydrolyse partielle se transformer dans le premier, lentement à froid et rapidement à l'ébullition. On comprend donc que le glycérophosphate préparé par la méthode de Portes et Prunier présentait une composition variable, puisqu'il devait renfermer les sels de ces deux premiers éthers en proportions diverses ; on comprend aussi que le rendement s'améliore avec le temps de la saturation par le carbonate de chaux, puisque la transformation du diéther en monoéther est lente à froid. De plus, P. Carré a montré que si l'on fait l'éthérification dans le vide, on atteint une limite d'éthérification plus reculée et cela beaucoup plus rapidement.

Voici la méthode qu'il propose d'employer :

On chauffe à 125°, sous la pression la plus faible possible, un mélange équimoléculaire de glycérine et d'acide phosphorique ; lorsque la masse commence à mousser, le maximum d'éthérification est atteint (c'est ainsi que sous une pression de 15 à 18 millimètres, à 125°, 75 p. 100 d'acide environ sont éthérifiés ; l'éthérification devient totale à 115° dans le vide de la trompe à mercure). La masse est reprise par 4 à 5 fois son poids d'eau et la solution portée à l'ébullition jusqu'à destruction du diéther, ce qui demande une heure et demie environ. La liqueur refroidie est ensuite traitée de même façon que ci-dessus. De cette manière, on obtient un produit bien défini :



Le glycérophosphate de chaux est une poudre blanche, cristalline, lorsqu'il est récemment précipité, peu soluble dans l'eau, moins soluble à chaud qu'à froid.

On a proposé l'emploi d'autres glycérophosphates, ceux de soude, de magnésie, de quinine, et aussi des glycérophosphates acides ; mais ces derniers, ainsi que l'a montré P. Carré, sont toujours mélangés de glycérophosphates neutres (1).

## CHANDELLES ET BOUGIES

Les bougies sont des acides gras solides, moulés en cylindres, avec une mèche centrale. On en sépare l'acide oléique qui les rendrait trop fusibles.

(1) Pierre Carré, *Thèse de doctorat ès Sciences*, Paris, 1905.

Les chandelles sont faites de même, mais les corps gras ne sont pas saponifiés.

On mêle aux bougies et aux chandelles des substances telles que la paraffine, la cire, etc.

Les chandelles nous viennent des Romains, qui les faisaient avec de la cire ou avec du suif; la mèche était en moelle de jonc. Au XI^e^ siècle, on mit une mèche de fil, plus tard une mèche de coton.

Les *bougies de cire* viennent des Indiens, des Japonais et des Chinois.

Les *bougies stéariques* datent de Chevreul, qui prit avec Gay-Lussac son premier brevet en 1825. La première usine fut celle de De Milly et Motard, près de l'Arc de Triomphe (d'où le nom de bougie de l'Étoile).

Les suifs sont formés de la graisse des herbivores, encore assez ferme vers 35 ou 40°.

Le suif est plus ou moins consistant avec les divers animaux, leur âge, leur sexe, leur nourriture. Les bêtes engraissées à l'étable l'ont plus consistant, parce qu'elles ont une nourriture plus sèche, formée de fourrage et de grain, au lieu que celles des pâturages mangent l'herbe fraîche et les résidus de fabrication du sucre de betterave.

La graisse du mouton et celle du bouc, plus fermes que celle du bœuf, ont une odeur spéciale due à l'hircine, substance découverte par Chevreul. La graisse du mouton sert pour les chandelles de première qualité.

Le traitement de l'extraction du suif consiste en ceci : L'animal est dépouillé et on sépare la graisse des viandes de boucherie. C'est ce qu'on appelle préparer le *suif en branches*. On le suspend sur des cordes à l'air, pour éviter sa décomposition qui se ferait vite, à cause des membranes formées de matières azotées qui se putréfient. On le fond le plus vite possible.

On ajoute au *suif en branches* le *suif de place* ou *dégraisse* que les bouchers enlèvent à leur viande en la débitant, et qu'ils vendent aux fondeurs. Ensuite, on fait la fonte aux cretons, ou la fonte à l'acide, ou la fonte à l'alcali.

**Fonte aux cretons.** — On chauffe doucement dans une chaudière à feu nu. La chaleur dilate la graisse, contracte les membranes; celles-ci craquent et la graisse séparée fond.

On introduit une grande passoire qui ne se laisse pénétrer que par la graisse et pas par les membranes. On y puise la graisse avec une cuiller. On verse le contenu de la cuiller sur des paniers d'osier (bannates) ou des tamis de cuivre. Pour séparer mieux les membranes entraînées, on ajoute 4 à 5 millièmes d'alun qui précipite les matières étrangères dans la graisse maintenue liquide, pendant six à huit heures; puis, on pêche la graisse avec des poches en cuivre et on coule dans des baquets en bois (tinnes ou jalots) maintenus humides. On laisse refroidir. On retourne. On a des pains de graisse.

La partie (la boulée) qui n'a pas passé dans la passoire est chauffée plus fort et comprimée à la presse. Il reste des *pains à cretons* que l'on peut encore chauffer et exprimer pour en extraire 10 à 25 p. 100 de *suif noir*. Les pains à cretons servent aussi à nourrir les chiens, les porcs, ou sont utilisés comme engrais.

La fonte aux cretons dégage une odeur qui fait qu'on l'interdit dans les villes.

On a 82 p. 100 du rendement théorique.

**Fonte à l'acide.** — C'est un procédé imaginé par Darcet en 1811. On chauffe le suif en branches par la vapeur, en présence d'acide sulfurique dilué, qui n'attaque guère le suif et qui désagrège les membranes. On prend une chaudière en cuivre à double fond. Le modèle Morane est bon.

On introduit 50 kilogrammes de boulée venant d'une opération précédente, puis on ajoute 1000 kilogrammes de suif en branches (en quatre chargements), 150 kilogrammes d'eau et 5 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B. On chauffe deux heures et demie à 105-110°; on décante le suif par un robinet à *genouillère* muni d'une crépine maintenue à la surface du suif. On expulse les détritus par un gros robinet placé au fond de la chaudière.

Le suif soutiré est additionné de 1kg,5 à 2 kilogrammes d'alun dissous dans 20 kilogrammes d'eau. La clarification dure huit ou dix heures. On décante alors dans des jalots. On a 85 p. 100 du rendement théorique. On peut avoir 89 à 91 p. 100 si on fond d'abord le suif par la vapeur seule, puis si on traite les résidus par l'acide sulfurique dilué (procédé Lormé).

Ce suif est plus blanc que celui de la fonte aux cretons; mais on perd les *cretons* que l'on vend 12 à 15 francs les 100 kilogrammes. Ce suif est moins dur que celui de la fonte aux cretons, donc il est moins bon pour les chandelles, mais il est aussi bon pour les bougies; et puis, il ne dégage pas d'odeur infecte pendant sa préparation.

**Fonte à l'alcali.** — Ce procédé est abandonné. Il a été imaginé par Evrard en 1850; il était avantageux parce qu'il n'exigeait pas une température supérieure à 100°. La lessive entraîne les acides gras à odeur mauvaise. On a ainsi un suif très blanc et peu odorant.

Pour 400 kilogrammes de suif en branches on verse 300 litres d'une solution de soude à 1°,25 Baumé et on fait arriver la vapeur par une pomme d'arrosoir qui débouche sous un faux fond percé de trous.

On place sur la matière solide un deuxième faux fond (sorte de passoire) qui descend petit à petit et qui est pénétré par le suif fondu. A la fin, on soutire la lessive alcaline par le robinet du fond, on ajoute de l'eau pure, on fait bouillir pour laver le suif.

On filtre le suif à travers un sac, on le laisse reposer douze heures dans des récipients en cuivre étamé chauffés par un bain-marie en tôle. On le soutire par un siphon ; on le fait passer dans des rafraîchisseurs en cuivre étamé, puis on le coule dans des jalots ou dans des moules à chandelles.

Les solutions alcalines et aqueuses mélangées sont séparées de la graisse qui surnage, puis traitées par de l'acide sulfurique qui met en liberté les acides gras dissous par l'alcali, représentant 0,5 à 1,5 p. 100 du poids du suif pur. Ils sont colorés et servent à faire des savons communs.

**Suifs de qualité inférieure.** — Ainsi, on trouve dans le commerce :

1° Le suif d'abatis ou de tripes obtenu en traitant par l'eau bouillante les abats de bœufs, de veaux et de moutons.

2° Le suif des boyauderies, obtenu en raclant les intestins et leurs membranes, puis traitant par l'eau bouillante et filtrant pour séparer les débris en suspension.

Il sert à faciliter la cristallisation des acides gras.

3° Le suif d'os est produit en faisant bouillir les os de rebut.

Les parties spongieuses donnent 50 p. 100; les autres 10 p. 100. On peut aussi traiter les os en vase clos par le benzène. Le produit est meilleur.

4° La *moelle d'os de bœuf*, employée en parfumerie, renferme les acides oléique, margarique et médullique $C^{21}H^{42}O^2$ (Eylerts).

5° La *graisse verte* est formée par les résidus des restaurants et des cuisines.

6° Le *flambart* est cette substance qui nage à la surface de l'eau dans laquelle les charcutiers cuisent la viande.

Pour épurer ces petits suifs on les refond avec de l'eau pure ou alunée, et on fait passer un courant d'air très divisé dans le liquide. On les refond quelquefois avec des cretons qui donnent l'odeur de suif fondu aux cretons et trompe sur leur origine.

MM. Cloëz et Girard refondaient le suif avec 1 p. 100 de magnésie et un peu d'eau, ou bien avec 5 p. 100 de noir animal brut et de l'eau, puis filtraient sur une toile.

On a de bons résultats en lavant d'abord le suif avec une solution alcaline faible, puis en le portant à 160° au moyen d'un courant de vapeur.

Le suif de place, c'est le suif des étaux de boucherie. Son prix varie avec le cours.

Certains suifs ont une plus-value sur le cours; ces plus-values sont pour le suif de bœuf Plata, 6 à 8 francs; pour le suif de mouton Plata, 2 à 4 francs.

Les suifs de (rognons purs) bœuf ont 12 à 18 francs de plus-value.

Les suifs de mouton ont 10 à 12 francs de plus-value.

Les suifs de rognons de moutons ont 15 francs de plus-value.

Certains ont une moins-value (toujours pour 100 kilogrammes) :

Le suif d'os, 12 à 20 francs de moins-value.

Le suif de boyaux, 12 à 15 francs de moins-value.

Le suif de bœuf d'Odessa est très bon. Il est seulement employé à Marseille et à Montpellier par les stéariniers.

Dans la Plata, on met le mouton entier dans la chaudière, on recueille le suif qui surnage.

*Margarine ou beurre artificiel Mège-Mouriès.* — Le suif des bœufs est, le jour même de l'abatage, broyé dans des cylindres à dents qui déchirent les membranes. Puis on fait macérer 1000 kilogrammes de suif avec 300 kilogrammes d'eau, 1 kilogramme de carbonate de potasse et deux estomacs de porcs à 45° pendant deux heures et en provoquant une agitation constante.

La pepsine favorise le dégagement de la matière grasse; on décante la graisse. — On ajoute 2 p. 100 de sel marin. Après deux heures, on met le liquide à solidifier dans des cristallisoirs en fer-blanc à + 25°, puis on comprime. Il reste la stéarine qui servira à faire des bougies. Il s'écoule l'*oléo-margarine* (plus de 50 p. 100). C'est la *graisse de ménage* qui ne rancit pas facilement.

Pour faire le beurre artificiel on fond l'oléo-margarine avec la moitié de son poids d'eau dans laquelle on a dissous ce qu'il y a de soluble dans les mamelles

de vaches hachées avec un peu de bicarbonate de soude et de rocou pour colorer.

On bat avec une baratte qui donne un beurre qui vient surnager. Il n'est pas malsain.

On rend ce beurre moins dur avec de l'huile d'arachide qui sent la noisette.

On décèle ce beurre en y recherchant la margarine quand il est employé pour frauder le beurre naturel.

*Fabrication des chandelles.* — Le suif peut servir à fabriquer les acides gras ou les chandelles. Les chandelles se font en coulant par fusion ce suif dans des moules qui donnent des cylindres dont l'axe est formé d'une mèche en coton filé. Voici comment on fait la mèche :

On prend d'abord du coton très pur dont les fils doivent être d'égale force ; on en fait des écheveaux qu'on lave à l'eau acidulée, qu'on laisse sécher, puis que l'on dévide sur une longue planche. Après, on les réunit 9 par 9 avec une aiguillée de fil de coton, puis on coupe les fils ainsi groupés. On a des faisceaux de 9 fils ayant 50 centimètres de longueur. On les replie de manière à avoir des faisceaux de 18 fils de 25 centimètres de long : ce sont les mèches. On tord légèrement ces mèches sur elles-mêmes avant de les employer.

*Chandelles à la baguette.* — On trempe les mèches dans le bain de suif liquide contenu dans une chaudière nommée *abîme*. Elle est de forme hémisphérique. On retire ces mèches, on les roule sur une table, puis on les accroche à une *baguette* en noisetier ou en sapin et on les replonge dans un bain de suif à une température très peu supérieure à la fusion.

Les mèches s'enduisent de suif. On les retire et on les égalise. Puis, on les coupe avec une platine en cuivre chauffée. C'est le *rognoir*.

Ce procédé est employé seulement dans les petites usines.

*Chandelles moulées.* — On a des moules faits avec un alliage de plomb et d'étain traversés par des mèches bien tendues. On y coule le suif pas trop chaud pour qu'il n'adhère pas au moule.

Pour démouler, on se sert du *cylindre* ou marmite remplie d'eau que l'on chauffe et dans laquelle on introduit les moules à chandelles, maintenus par les trous du couvercle. Le moule se dilate, la surface de la chandelle fond un peu, et est retirée facilement. On accroche les chandelles par leur mèche (après les avoir retournées) à des clous et on les blanchit par exposition à la lumière.

Les machines à chandelles sont des tables percées de trous dans lesquelles sont fixés des moules à chandelles. Les mèches sont fixées *en bas* par un petit bouchon de bois qui ferme en même temps le moule, et *en haut* par un fil de fer qui repose sur le moule et qui servira à retirer la chandelle. On verse le suif fondu dans les moules à l'aide d'un réservoir en fer-blanc qui roule sur la table et dont on ouvre les issues inférieures avec une poignée.

Les chandelles présentent l'inconvénient de fondre, de se ramollir et de tacher les tissus. Il se forme des dépôts au bout de la mèche qui enlèvent l'éclat de la flamme. Il faut moucher la chandelle. On leur a donné plus de consistance avec le mélange d'acide stéarique. On a fait des chandelles creuses pour établir un courant d'air activant la combustion. Rien n'a parfaitement réussi. De plus la glycérine donne de l'acroléine d'odeur très mauvaise.

## BOUGIES

### Extraction des acides gras solides.

Il faut saponifier pour éliminer la glycérine et, de plus, il faut éliminer l'acide oléique trop fusible.

La saponification calcaire ou procédé de Milly et Mortard n'est plus guère employée. Elle consiste à mettre dans une cuve de 4 mètres cubes, 1000 kilogrammes de suif avec 1500 litres d'eau, et, lorsque le suif (bœuf ou mouton) est fondu, on ajoute 140 kilogrammes de chaux avec assez d'eau pour faire un volume de 1 200 litres. On brasse avec un râble (mouveron) en bois.

Après refroidissement, on soutire l'eau glycérinée, on porte le savon calcaire dans un bassin doublé de plomb. On verse 276 kilogrammes d'acide sulfurique étendu à 25° B. On chauffe trois heures. Les acides gras surnagent. On les dirige dans des cuves en bois doublées de plomb où on ajoute de l'acide sulfurique à 20° B., puis on lave à l'eau pure bouillante, par un jet de vapeur. On coule en pains.

La *saponification calcaire sous pression* se fait en saponifiant à la chaux sous pression de 8 atmosphères. On peut se contenter de 2 p. 100 de chaux et par suite de beaucoup moins d'acide sulfurique, et aussi de beaucoup moins d'eau pour les solutions de glycérine. La manipulation en autoclave est facile et demande peu de main-d'œuvre.

Théoriquement, il faut 9,5 p. 100 de chaux; dans la saponification à la chaux sans pression il en faut 14, 15 et même 17 p. 100. On peut s'expliquer qu'ici avec 2 p. 100 on saponifie tout parce que la saponification se fait par la vapeur d'eau, la chaux ne faisant qu'accélérer la réaction en l'amorçant, ou bien le savon calcaire est décomposé par l'eau et la chaux mise en liberté réagit sur une nouvelle quantité de graisse et ainsi de suite.

Ce procédé a été imaginé par M. de Milly en 1855; il fonctionne encore. On prend 2000 kilogrammes de graisse, 1000 kilogrammes d'eau et 60 kilogrammes de lait de chaux.

Nous avons vu que M. Tilghmann aux États-Unis, en 1854, et Melsens en Belgique, ont proposé la saponification par l'eau à 320° environ. Il se produisait les dérivés de la décomposition pyrogénée des graisses brûlées le long de la paroi chauffée à feu nu. — Nous avons vu aussi que M. Droux faisait la même chose, mais en chauffant à la vapeur.

Gay-Lussac et Dubrunfaut avaient les premiers essayé ce procédé que Wilson et Gwyne ont employé à Londres en saponifiant et distillant les produits obtenus à 310°.

La saponification par l'acide sulfurique donne toujours, à cause de la glycérine et de l'acide oléique, de l'acroléine, des goudrons et du gaz sulfureux, mais elle fournit un peu plus d'acides gras solides que la saponification à la chaux Ainsi, les acides gras obtenus par la chaux ne retiennent que 0,5 p. 100 de goudrons; après expression à la presse ils donnent 50 p. 100 d'acide, fondant à 54-55°, tandis que les acides gras par saponification à l'acide donnent 58 à 65 p. 100 d'acides solides fondant vers 51°.

Aussi, on emploie les mauvaises graisses (extraites des eaux savonneuses, la graisse verte, de boyauderies, etc.) pour la saponification sulfurique qui fut pratiquée en 1840, en Angleterre, par Clarke, Wynne et Wilson et en France par Mas et Tribouillet.

Actuellement, on met moins d'acide et on chauffe plus fort. Voici dans quelles conditions :

On chauffe à 115-120° dans une chaudière en fonte avec 3 à 4 p. 100 d'acide concentré. Après une demi-heure, on ajoute de l'eau pour avoir 30-35° B., puis on fait bouillir six heures. Le gaz sulfureux se dégage quand la masse noircit vers 100°.

Il se forme 4 à 5 p. 100 d'une matière goudronneuse qui tombe au fond et qu'on enlève avec des rateaux, masse soluble dans l'eau, insoluble dans les acides. Le gaz est recueilli et dissous dans l'eau.

L'appareil Droux, dit acidificateur, est un perfectionnement de la même opération. On fait aussi la saponification sulfurique par fractionnement. On prétend élever le rendement en employant le procédé Knab modifié. Ce procédé consiste à mêler successivement 100 kilogrammes de graisse à 90° centigrades avec 15 kilogrammes d'acide concentré à 100° centigrades, puis à faire basculer ces petits mélanges dans une cuve remplie d'eau à 100° centigr. On emploie 6 p. 100 d'acide sulfurique au moins. On recueille les acides gras et on les distille.

La saponification sulfurique sans distillation a l'avantage de ne pas donner de matière solide colorée, puisqu'on n'a pas besoin de distiller. Les acides solides peuvent s'obtenir non colorés, parce que la matière colorante produite est soluble dans l'acide oléique et s'en va avec lui à la presse, mais le rendement n'est pas fort.

En réalité, le mélange d'acide oléique et de substance colorée peut par distillation donner 10 p. 100 de son poids d'acides solides, qui ici est perdu. La méthode de saponification sans distillation est due à M. Bouis, en 1867.

Voici en quoi elle consiste :

Le suif chauffé à 120° coule dans un entonnoir où il se mélange avec 2 à 3 p. 100 d'acide sulfurique à 66° Baumé.

Le mélange tombe sur des chicanes, pendant deux minutes, puis dans une cuve d'eau bouillante. Les acides recueillis sont ensuite soumis à la presse.

Il nous reste encore à étudier la distillation des acides gras, la saponification par l'eau combinée avec la distillation, la purification des acides gras, et la fabrication des bougies stéariques.

Le procédé de distillation par entraînement au moyen de la vapeur d'eau, signalé en 1837 par Thomas, a été appliqué à Londres en 1843 par Jones et Wilson et à Paris, en 1843 aussi, par Tribouillet.

L'acide palmitique distille à 170°-180°. L'acide oléique distille à 225°. L'acide stéarique distille à 240°.

Il est bon de ne pas dépasser 300°, car les acides jaunissent; de plus, les matières neutres donnent alors de l'acroléine et des carbures (liquides bleus) d'odeur mauvaise.

Les appareils actuels sont des sphères ou ellipsoïdes en fonte. On chauffe le contenu vers 250° et on fait arriver la vapeur surchauffée par le fond. L'appa-

reil condensateur doit être refroidi par de l'eau dont la température doit être supérieure à 40° pour éviter la solidification.

La quantité d'eau par rapport aux acides gras entraînés est 7 pour 1 entre 200 et 230°; 4 pour 1, entre 230° et 260°; et, 1 pour 1 entre 325° et 350°. On peut diminuer ces proportions d'eau.

Il vaut mieux distiller avec de petits appareils continus. Les grands opèrent sur 6 000 kilogrammes. L'opération dure douze à quinze heures pour 1 000 kilogrammes de graisses.

On enlève les goudrons après un refroidissement suffisant, soit par siphonnement, soit par robinet de vidange. S'ils étaient retirés trop chauds, ils prendraient feu.

L'appareil Petit frères, en France, et celui de Droux, en Hollande, sont bons et employés.

Si on distille sous pression réduite, la température est abaissée de 20° environ et le temps est beaucoup diminué. L'appareil Droux donne, paraît-il, des résultats satisfaisants.

La saponification par l'eau combinée avec la distillation a été faite en particulier pour l'huile de palme pour laquelle elle n'est pas recommandable parce qu'il faut chauffer trop haut et trop longtemps, 290°-315° pendant vingt-quatre à trente-six heures pour 6 000 litres d'huile, et que l'acide mis en liberté finit par noircir. Pour le saindoux, il faut chauffer au delà de 315°; alors, le procédé devient franchement mauvais.

## Purification des acides gras.

On prend des mouleaux, sortes de formes ou moules rectangulaires d'une seule pièce en tôle emboutie, portant une bavette d'écoulement. Les mouleaux sont supportés par des bâtis de manière à être entassés en série verticale. On verse par le haut les acides gras fondus qui s'écoulent par les bavettes des mouleaux supérieurs dans les mouleaux inférieurs lorsque le niveau de l'acide fondu dépasse dans le moule supérieur un certain niveau. On laisse refroidir. Il est important, pour que la presse exprime complètement ensuite l'acide oléique, que les acides cristallisent bien. Si cela ne se produit pas, on ajoute au mélange, avant de le couler, un peu d'acide margarique (c'est-à-dire palmitique). Si cela est trop difficile, on fait des pains moins épais.

On presse à froid, puis à chaud avec une presse hydraulique et graduellement. On met six heures pour arriver au maximum de pression. Les pains sont réduits de 5 centimètres d'épaisseur à 2,5 ou 2 centimètres. On a des presses verticales et des presses horizontales.

Les pains sont entourés d'une étoffe de laine grossière (malfil) ou d'une étoffe noire (capuline) faite de laine, de poil de chèvre, de cheveux et de crin.

Tous les deux ou trois pains, on met une plaque de tôle. Il faut presser dans une machine pas trop chaude à 15° ou 16°. Le pressage à froid extrait des pains 45 p. 100 de leur poids d'acide oléique. Il en reste 10 p. 100 qui s'en va par le pressage à chaud, utile seulement pour les bougies de bonne qualité.

Comme l'acide oléique ne vaut pas plus de la moitié du prix des acides solides, il faut en extraire ces derniers. Ce résultat s'obtient par cristallisation

dans des bacs peu profonds situés dans des caves fraîches ou bien en faisant passer la masse dans une série de tonneaux refroidis par une circulation d'eau maintenue à basse température par une machine à glace. Puis, on passe au filtre-presse.

On met les pains pressés à froid et couverts des sacs de malfil dans des étreindelles, sortes de sacs en crin. Ces pains sont placés verticalement les uns à côté des autres et séparés entre eux par des plaques en fonte malléable contenant une cavité en forme de serpentin dans laquelle circule de la vapeur d'eau qui chauffe les pains. M. Droux préfère les plaques dans lesquelles circule l'eau chaude; cela est meilleur. Quand le manomètre montre que la pression dans la presse est assez forte, un avertisseur électrique actionne une sonnerie. On arrête.

Après pressage, les acides gras solides sont jaunes sur les bords à cause de l'acide oléique réfugié dans les endroits les moins pressés.

Des femmes (ébarbeuses) coupent ces bords qui seront réunis à une nouvelle quantité d'acides à presser.

Les parties centrales sont plus pures, mais leurs surfaces sont colorées par le fer des plaques ; enfin, ces acides retiennent souvent un peu de chaux. On les met dans un bain d'acide sulfurique à 3° Baumé et on chauffe par un courant de vapeur. Après une demi-heure on écoule les acides gras et on les lave à l'eau additionnée d'un peu de blanc d'œuf qui entraîne les matières étrangères et d'acide oxalique qui achève d'enlever la chaux.

Les acides gras sont alors liquides, incolores, prêts à être moulés, vendus ou transformés.

La transformation en bougies est faite par les femmes.

## Moulage des bougies stéariques.

La fabrication des mèches doit attirer l'attention. La mèche trop grosse rend la flamme fumeuse; la mèche trop étroite amène la bougie à couler parce qu'elle fond plus vite qu'elle ne brûle.

Il faut que la mèche soit au centre, sans quoi la flamme fume ; il faut que la mèche se recourbe pour garder le contact de l'air, sans quoi, au milieu de la flamme, elle forme un champignon qui se détache, tombe dans la cavité du pied de la mèche (appelée godet) et fait couler la bougie.

Pour que la mèche se recourbe et pour que ses cendres tombent facilement de son extrémité, on a remarqué qu'il fallait qu'elles soient formées de tresses à 3 brins de coton (le nombre de fils étant de 25 à 30 fils par brin), soit 75 à 90 fils par mèche, et qu'il fallait imbiber ces mèches d'une solution d'acide borique à 1,5 p. 100 (de Milly, 1836).

On plonge donc les écheveaux dans un bain à 1,5 p. 100 d'acide borique et à 0,5 p. 100 de sulfate d'ammoniaque. On sèche et on grille rapidement à une lampe à alcool qui détruit les filaments qui dépassent.

Pour mouler les bougies, il faut éviter la cristallisation des acides gras en gros cristaux. On y arrivait autrefois avec l'acide arsénieux (bougies arsenicales qui manquèrent d'empoisonner l'empereur Léopold I$^{er}$ en 1670 et qui, d'après Ambroise Paré, empoisonnèrent le pape Clément VII au moyen du cierge d'honneur tenu devant lui).

L'arsenic est dangereux dans cette fabrication. On arrive au même résultat avec la cire, mais elle jaunit les bougies à la longue et coûte cher. Il en faut au moins 2 p. 100. On a pris la paraffine. Le mieux est de refroidir l'acide gras presque jusqu'à son point de fusion en l'agitant jusqu'à ce qu'il devienne laiteux (ouvrière dite *barboteuse* ou agitateur mécanique) et de le couler alors dans les moules avec une cuiller à long bec. On s'arrange pour laisser au-dessus du porte-moule un excès de bougie, *masselotte*, qui s'écoulera en partie dans les moules à mesure du refroidissement et empêchera des vides de se produire. On coupe la masselotte en excès après refroidissement (1).

(1) Voir J. Lefèvre, *Savons et bougies*. Paris, 1894.

# INDUSTRIE SUCRIÈRE

## GÉNÉRALITÉS SUR LES SUCRES

On a longtemps désigné sous le nom de sucres tous les corps qui, possédant 6 ou un multiple de 6 atomes de carbone, se rapprochaient par quelque propriété du glucose, du lévulose ou de la saccharose, caractérisés par leur action sur les acides, les alcalis, les sels des métaux lourds, leur décomposition par la chaleur (caramels), leur fermentescibilité, et leur pouvoir rotatoire.

On les a appelés aussi hydrates de carbone parce qu'ils renferment 1 atome d'oxygène pour 2 atomes d'hydrogène (comme $H^2O$) et du charbon. Cela est incorrect, car le triphénol $C^6H^6O^3$ a aussi $2^{at}$ H pour $1^{at}$ O et que le *rhamnose* ne serait pas un sucre comme possédant trop d'hydrogène d'après cette définition.

Nous diviserons les sucres en trois types :

1° Les alcools polyatomiques ou *polyols* ;

2° Les sucres réducteurs non hydrolysables, *polyolals* ;

3° Les sucres hydrolysables (oxypolyols ou oxypolyolals).

Les premiers possèdent la fonction alcool polyatomique commune à tous les sucres ; les seconds la fonction aldéhyde ou acétone; les troisièmes la fonction éther-oxyde.

Aux premiers appartient la *mannite*.

Aux seconds appartient le *glucose*.

Aux troisièmes appartient la *saccharose*.

La forme de la chaîne n'intervient pas ; aussi l'inosite, la quercite, le glycol, la glycérine viennent à côté de la mannite.

Les composés qui sont à la fois aldéhydes et acétones comme l'oxyglucose sont classés à part dans les osones.

**Principes de la nomenclature.** — (Voy. Maquenne, *Les sucres*, Paris 1900, p. 3 et suiv.)

1° *Alcools polyatomiques.* — On cherche combien ils renferment d'oxydriles et on ajoute *ite* au préfixe qui indique le nombre d'oxydriles. Ainsi, lorsque la formule du composé est $C^mH^n(OH)^p$ telle que $p = 4$ on a une tétrite; ce sera une pentite, une hexite si $p = 5$ ou $p = 6$ ; etc.

Souvent, on rappelle leur origine par quelques syllabes : glucoheptite, galactoheptite, etc.

S'il y a des isomères, on ajoute $\alpha$ ou $\beta$.

2° *Sucres réducteurs non hydrolysables.* — On les désigne par la même règle, mais en changeant *ite* en *ose*. Ainsi, un hexite devient un hexose, tel le glucose $C^6H^{12}O^6$ en se servant également des préfixes d'origine, ce qui donnera par exemple : mannoheptose, rhamnohexose, et on se servira aussi des lettres grecques α et β.

Si leur groupement réducteur est celui d'une aldéhyde on les appelle des aldoses, et cétoses si ce groupement est celui d'une cétone.

L'*arabinose*, qui est un pentose, sera un *aldopentose*, le *glucose* sera un aldohexose, le *lévulose* sera un cétohexose.

3° *Sucres hydrolysables.* — Ces composés sont dédoublables par l'action des acides ; leurs noms se termineront par *ose* auquel on ajoutera un préfixe indiquant le nombre des molécules qui résultent de leur dédoublement, la saccharose sera un *biose* et mieux un *hexobiose* montrant qu'il donne deux molécules d'hexoses. Certaines gommes seront des pento-*poly*-oses d'indice *poly* non déterminé.

**Propriétés générales.** — Fischer a fait la synthèse des sucres en partant de l'aldéhyde formique, en employant l'acétate de phénylhydrazine. Je n'en parlerai pas, mais je dirai quelques mots des réactions des sucres; donc je ne pourrai passer sous silence la phénylhydrazine.

Ses propriétés ont été connues en 1889. Elle forme des combinaisons définies avec les sucres.

Une hydrazine est un dérivé du diamidogène $AzH^2AzH^2$.

La phénylhydrazine, c'est :

$$C^6H^5H.Az-AzH^2 \quad \text{ou} \quad C^6H^5(H)Az-Az(H)(H)$$

Son chlorhydrate, c'est :

$$C^6H^5H.Az \cdot H^2AzHCl \quad \text{ou} \quad C^6H^5(H)Az-Az(H)(H)\cdot Cl$$

La *diphénylhydrazine*, également intéressante, est :

$$C^6H^5(C^6H^5)Az-Az(H)(H)$$

Les hydrazines se combinent aux aldéhydes et aux cétones, elles se combinent aux aldoses et aux cétoses, pour donner des combinaisons que Fischer appelle des HYDRAZONES.

Les *dihydrazones* renfermant deux restes d'hydrazines, s'appellent des OSAZONES.

Pour Fischer, les seuls corps de formule $C^6H^{12}O^6$ qui soient des sucres doivent réduire la liqueur de Fehling et se combiner avec la phénylhydrazine. Avec cette définition, l'inosite et le dambose ne seraient pas des sucres.

D'après ces idées, la saccharose qui est $C^{12}H^{22}O^{11}$ n'est un sucre que parce qu'elle donne avec les acides étendus des vrais sucres en $C^6H^{12}O^6$.

Pour faire une hydrazone, on chauffe au bain-marie 1 partie de sucre analogue au glucose avec 2 p. de chlorhydrate de phénylhydrazine, 3 p. d'acétate de sodium et 20 p. d'eau.

Il se sépare de fines aiguilles jaunes, après une heure et demie, dont le poids représente 90 p. 100 du poids du glucose. C'est un produit insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, fusible à 204-205° ($C^{18}H^{22}Az^4O^4$).

On opère de même avec les autres sucres. Il a vu ainsi que la *mannitose* est identique au *lévulose*.

On peut de cette manière retrouver le glucose dans les urines.

Les sucres donnent des réactions colorées : une dissolution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux en excès rougit en présence des aldéhydes et reste incolore avec la cétone. Il en est de même pour les aldoses et les cétoses. Le glucose donc rougit, le lévulose ne rougit pas.

La saccharose ne rougit qu'après contact prolongé avec cette liqueur acide (elle est alors intervertie).

L'*alpha-naphtol* additionné d'acide sulfurique devient violet en présence d'un sucre.

La *saccharose* est la même substance dans la canne à sucre et dans la betterave. Mais il y a d'autres sucres à considérer que nous énumérerons rapidement :

*Sucres fermentescibles.*

| | |
|---|---|
| Sucre de raisin ou glucose ou dextrose. | Sucre de malt ou maltose. |
| — fruit ou lévulose. | — quercitrin ou mannitose. |
| Galactose. | |

*Sucres non fermentescibles.*

| | |
|---|---|
| Sorbine. | Scyllite. |
| Inosite. | Eucaline. |

On peut grouper ensemble :

| | |
|---|---|
| Saccharose. | Tréhalose. |
| Mélitose. | Lactose (sucre de lait). |
| Mélézitose. | |

Les glucoses sont des monosaccharoses.

La saccharose est une bisaccharose.

La raffinose en $C^{18}$ serait une trisaccharose $C^{18}H^{32}O^{16},2H^2O$.

Un groupe spécial sera formé (à cause du nombre des atomes d'hydrogène) de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Mannite..... | $C^6H^{14}O^6$ | Mélanopyrite..... | $C^6H^{15}O^6$ |
| Dulcite..... | Id. | Érythroglucine..... | Id. |
| Pinite..... | $C^6H^{12}O^5$ | Indiglucine..... | $C^6H^{10}O^6$ |
| Quercite..... | Id. | | |

Enfin, le groupe des matières amylacées en $C^6H^{10}O^5$ :

| | |
|---|---|
| Amidon. | Gommes (arabine). |
| Glycogène. | Cellulose. |
| Dextrine. | Tunicine. |
| Inuline. | |

Pour finir, nous citerons les substances dédoublables en glucose et autres composés, ce sont les glucosides :

| | |
|---|---|
| Amygdaline. | Convolvuline. |
| Tanin. | Solanine. |
| Salicine. | Phloridzine. |

Presque tous les sucres sont à chaînes linéaires. On le prouve par l'action de l'acide iodhydrique qui donne avec eux un iodure de formule $C^nH^{2n+1}I$.

Donc, ils ne contiendront, en général, que deux groupes $CH^2OH$ et des groupes CHOH. Ce groupe

$$-\overset{|}{\underset{H}{\overset{|}{C}}}-OH$$

donnera presque toujours le pouvoir rotatoire, à moins que les sucres considérés possèdent un plan de symétrie dans l'espace, et cela ne pourra arriver qu'aux sucres dont le nom est terminé par *ite*, d'après la nomenclature de Maquenne.

Conformément aux théories de Pasteur, il y aura toujours pour chaque sucre actif son antipode et souvent un racémique (moins soluble, moins fusible), dédoublable par les ferments et donnant des acides dont les sels avec certains alcaloïdes sont dédoublables par cristallisation.

Fischer désigne par *d* et *l* les deux mannites droite et gauche et conserve ces lettres aux corps qui en dérivent (même s'ils n'ont pas le même pouvoir rotatoire). Ainsi le lévulose dérivé de la *d* mannite sera précédé de la lettre *d*. Aussi ferait-on mieux de l'appeler le *fructose*, qui ne présage rien de son pouvoir rotatoire.

Les combinaisons racémiques seront précédées de la lettre *i*.

Les sucres dévient le plan de polarisation de la chaleur, aussi bien que celui de la lumière.

L'isomérie des sucres peut tenir à la position des oxhydriles dans l'espace, autour de chacun des atomes de carbone asymétriques, ou bien à l'isomérie fonctionnelle, par exemple, comme une cétone peut être isomérique avec une aldéhyde, les autres groupements faisant la compensation du nombre des atomes d'hydrogène.

Pour déterminer le *poids moléculaire* d'un sucre, on transforme le sucre par oxydation en un acide et on analyse les sels. Ainsi, Kiliani a vu que l'arabinose est un dérivé du pentane. On peut aussi se servir de la cryoscopie.

Pour déterminer la valence, on pousse au maximum l'éthérification des sucres par l'acide acétique ou l'acide benzoïque. On saponifie ensuite les éthers ainsi formés à chaud par un volume connu d'acide sulfurique normal, ou par un excès de baryte pure. Puis on détermine soit l'acidité de la liqueur, soit le poids du baryum combiné à l'état de sel.

Les propriétés générales des sucres sont les suivantes :

Ils sont *très solubles* dans l'eau, assez solubles dans l'alcool méthylique, peu solubles dans l'alcool éthylique, insolubles dans l'éther, le chloroforme, les hydrocarbures. Ils restent facilement en sursaturation.

Les sucres à fonction complexe (monoses, polyoses) sont fixes, même sous pression réduite ; les alcools polyvalents distillent ainsi que leurs éthers dans le vide.

Pour éthérifier les sucres, on emploie l'acide acétique avec l'acétate de soude (Lieberman) ou l'acide acétique avec une trace de chlorure de zinc et d'acide sulfurique (Franchimont).

Les éthers se laissent facilement saponifier par ébullition, avec les acides

ou les alcalis étendus. Remarquons que les glucosides résistent, eux, à l'action de la potasse en général.

Les sucres sont surtout sensibles à l'action des oxydants, en donnant un groupement CHO ou CO, puis COOH et finalement 2-COOH, un à chaque bout de la chaîne. On passe ainsi des *ites* aux *oses* en s'arrêtant à temps.

Les *réducteurs* n'agissent pas sur les alcools polyatomiques, ni sur leurs acides, mais bien sur les sucres réducteurs, en donnant un alcool à fonction simple et les lactones des acides correspondants, lesquelles sont ramenées à l'état d'aldoses et d'alcools polyatomiques. On passe ainsi des *oses* aux *ites*.

Pour ce qui concerne les transformations réciproques des sucres, on ne passe pas directement d'un isomère actif à son isomère optique (sauf pour les sucres faits de synthèse), mais on passe facilement d'un homologue déterminé à l'inférieur ou au supérieur.

1° Pour passer d'un sucre à son homologue supérieur on l'oxyde ou on le réduit (s'il y a lieu), afin d'avoir un groupe CHO, puis on le traite par l'acide cyanhydrique (avec quelques gouttes d'ammoniaque). Considérons d'abord ce qui se passe dans le groupement aldéhydique :

$$(CHO-R)+CAzH=CAz-CHOH-R$$

qui, avec l'eau, donne (au moyen de la baryte) :

$$CAz-CHOH-R+2H^2O=CO^2H-CHOH-R+AzH^3$$

On arrivera ainsi successivement à un corps que la chaleur transformera en lactone :

$$CO^2H-(CHOH)^2-CHOH-R=CO-(CHOH)^2-CH-R+H^2O$$

(lactone)

La lactone par hydrogénation donne :

$$CO-(CHOH)^2-CH-R+2H=CHO-(CHOH)^3-R$$

(aldose)

$$CHO-(CHOH)^3-R+2H=CH^2OH-(CHOH)^3-R$$

(aldose) (alcool polyvalent)

2° Pour passer d'un sucre à son homologue inférieur, on enlèvera les éléments de l'acide cyanhydrique au nitrile dérivé du sucre (système de réaction de Wohl); ou bien on oxydera les acides aldoniques par le brome et le carbonate de plomb, ou bien encore on oxydera par l'eau oxygénée et l'acétate ferrique.

Les monoses fermentescibles renferment tous un multiple de 3 atomes de carbone.

Les polyoses et les glucosides ne fermentent qu'après avoir été dédoublés par des levures inversives.

La préférence que le ferment montre pour tel ou tel sucre se manifeste sur leur mélange qu'il transforme inégalement vite. C'est la fermentation élective.

Le borax empêche l'action des diastases. Le chloroforme paralyse la maltase

de la levure fraîche parce qu'il l'empêche de sortir de la cellule vivante ; il n'exerce pas d'influence directe sur les zymases de la levure fraîche.

Le lactose et l'arabinose ne fermentent pas au contact du suc de levure.

## LES BETTERAVES

**Origine. — Espèces. — Formation du sucre dans la betterave.** — En 1747, Margraff, en Prusse, a découvert que la betterave contient du sucre cristallisable.

En 1795, Achard, sujet allemand, s'occupa de l'extraction du sucre de ce végétal.

La culture passa d'Allemagne en Belgique, en Flandre, puis en France où on a extrait le sucre de betterave vers 1812.

Les principaux travaux qui furent alors publiés furent ceux de Mathieu de Dombasle, de Chaptal, de Crespel-Dellisse, et, en 1825, fut publié le traité classique de Dubrunfaut.

Puis, on se servit du noir animal et du procédé à l'acide carbonique (Rousseau le rendit praticable) ; enfin, on évapora dans le vide (appareils Cail).

La betterave, de la famille des Atriplicées de De Jussieu, est une plante bisannuelle.

Les seules espèces utilisées en sucrerie ont la chair blanche, sont petites (elles ne pèsent pas 1 kilogramme), denses, leur collet sort peu de terre. Elles sont bien pivotantes et sans racines adventives. Elles dérivent de la betterave blanche de Silésie. Il ne faut pas trop pousser à la production du plus grand poids à l'hectare, car la qualité des jus peut s'en ressentir.

La loi de 1884 fit porter l'impôt sur la betterave *entrant* en fabrique et non plus sur le sucre *sortant* de la fabrique ; alors on n'utilisa plus que des betteraves ayant au moins 7,75 p. 100 de sucre.

Actuellement, on cultive les betteraves connues sous les noms de :

1° *Betterave blanche à sucre améliorée de Vilmorin.* — Elle donne 16 p. 100 et plus de sucre (rapporté au poids de la racine). Elle convient aux terres riches en azote des vallées ;

2° *Betterave blanche à sucre, de Klein-Wanzleben.* — Sa maturité est un peu tardive, elle est très productive et bonne pour les terres des plateaux plutôt sèches qu'humides. Elle donne 14 à 15 p. 100 de sucre ;

3° *Betterave blanche à sucre française riche.* — Elle est plus longue et effilée, spéciale pour terrains profonds, légers et frais ; elle donne 16 p. 100 de sucre, moins régulière et moins pure comme jus que la précédente ;

4° *Betterave à sucre à collet vert, race Brabant* et betterave à sucre à collet rose ; ce sont les meilleures pour la distillerie.

Le sucre est en quantité maximum dans la plante en automne après les grandes chaleurs.

Il faut semer en avril plutôt qu'en mai (aussitôt à la fin des gelées), car plus tôt elle est semée plus la betterave est riche ; mais cependant il ne faut pas semer trop tôt les betteraves dont les graines donneraient une floraison hâtive.

Marié Davy a prouvé que la lumière en août est aussi utile que la chaleur. On obtient toujours moins de sucre si août est nuageux.

On a prétendu que le sucre *se forme* dans les feuilles parce que les betteraves effeuillées ne donnent pas autant de sucre (Violette, Duchartre), mais Claude Bernard, qui admettait bien que l'amidon, le sucre, le glucose, existaient dans les feuilles, ne trouvait pas démontré que les feuilles étaient plutôt le lieu de la formation du sucre que la racine où il s'accumule. Cette discussion dura cinq ans, 1877-1882.

Boussingault penchait pour l'opinion de Violette.

Aimé Girard fit voir que Violette avait raison.

Pour cela il fit un champ de culture artificiel de $13^m \times 6^m \times 2^m$ (2 mètres de profondeur), le sema en avril et le divisa en dix compartiments. La terre éboulée de chaque compartiment laissait à nu les betteraves qui furent lavées par un jet d'eau sans destruction de leurs radicelles. Il fit des analyses après avoir photographié, mesuré et pesé chacune des racines. Il analysa la terre, les souches, les pivots, les radicelles, les pétioles, les limbes et les nervures des feuilles, et cela après le jour et après la nuit. Il trouva ainsi que c'est dans les limbes que s'élabore le sucre qui s'écoule par les nervures et les pétioles vers la souche : le jour, le sucre se forme ; la nuit, il est absorbé par la racine. Au matin, les limbes et les pétioles sont moins chargés de sucre que le soir. C'est une découverte d'Aimé Girard.

Les radicelles ne servent qu'à apporter l'humidité et les sels nourriciers du sol. Elles ont jusqu'à $2^m,50$ de long ; aussi il faut 6 à 8 mètres cubes de terre par betterave. Ces radicelles qui restent en terre à l'arrachage enrichissent le sol.

Lorsque l'on considère la composition de la betterave, il y a lieu de tenir compte du jus et de la pulpe. L'analyse est quelquefois difficile à cause de la complexité des produits.

D'après Page ou Baudrimont, la composition moyenne est la suivante :

| | |
|---|---|
| Eau | 83,5 p. 100. |
| Sucre | 10,5 — |
| Cellulose + albumine | 2,3 — |
| Tout le reste formé de substances minérales et organiques | 3,7 — |

La richesse en sucre est plus faible lorsque la proportion des sels de soude augmente.

La quantité totale des sels de soude et des sels de potasse est constante.

Nous aurons à étudier successivement les 5 éléments du problème :

1° Les sucres ; 2° les matières organiques non azotées ; 3° les matières azotées ; 4° les matières minérales ; 5° les fermentations.

Ensuite, nous décrirons comment, connaissant ces données, on a pu faire une extraction raisonnée du sucre dans l'industrie (1).

(1) Voir Horsin-Déon, *Traité théorique et pratique de la fabrication du sucre de betterave*. Paris, 1900.

## LES SUCRES

### SUCRE DE CANNE $C^{12}H^{22}O^{11}$

Ce sucre cristallise en prismes rhomboïdaux obliques avec facettes hémiédriques.

Sa densité est 1,606 (Brisson) ou 1,5951 (Maumené).

Il se dilate de 1/9 de 0° à 100°.

Il se dissout dans un tiers d'eau froide à la température ordinaire, un quart à 80°, un cinquième à 100°.

L'alcool absolu en dissout 1,25 p. 100.

A 160°, il fond et, à la longue, se transforme en glucose et lévulosane :

$$C^6H^{12}O^6 \text{ et } C^6H^{10}O^5.$$

Si la température croît, il devient caramélane $C^{12}H^{18}O^9$, puis caramélène $C^{36}H^{50}O^{25}$, puis caraméline $C^{48}H^{52}O^{26}$, composés bruns; puis, il se transforme en carbone, en oxyde de carbone, en acide carbonique, en méthane, en acide acétique, en cétone, en aldéhyde, en hydrocarbures liquides, etc.

Bouilli avec les acides, il s'intervertit et devient alors seulement fermentescible.

Les alcalis à 100° ne l'altèrent pas. Plus haut, ils donnent des acides acétique et propionique, et plus haut encore de l'acide oxalique et de l'acide carbonique.

Distillé avec de la chaux, il produit de la cétone.

**Sucrates.** — Le sucre joue le rôle d'acide faible vis-à-vis des bases pour faire des sucrates et il se combine aussi à certains sels qui servent à la cristallisation.

Le sel de baryte se fait en mélangeant des solutions de sucre et de baryte et on a le composé : $C^{12}H^{22}O^{11}BaO + Aq.$, soluble dans 50 fois son poids d'eau à toute température.

On peut aussi le faire ainsi en partant du sulfure de baryum :

$$2\,BaS + C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = BaO.C^{12}H^{22}O^{11} + BaS.H^2S$$

ou :

$$BaS + NaOH + C^{12}H^{22}O^{11} = BaO.C^{12}O^{22}O^{11} + NaSH.$$

Il n'y a qu'un sucrate de baryte.

Avec la strontiane il y a deux combinaisons : *mono* et *bi*-basiques. Par refroidissement la seconde devient la première (mono).

Les sucrates de chaux sont très importants.

Le sucre en solution mêlé à un lait de chaux et filtré rapidement, donne une série de sucrates dont la solution peut se troubler par la chaleur et se limpidifier par refroidissement ou par addition de sucre.

Le précipité qui se forme par l'ébullition d'un sucrate de chaux est :

$$3\,CaO + (1 \text{ mol. de sucre}) + 3\,H^2O \text{ ou } (CaO.H^2O)^3 + 1 \text{ mol. sucre.}$$

L'alcool versé dans la solution d'un sucrate donne un précipité :

$2\,CaO + 1$ mol. sucre, s'il y a excès de chaux,

et

$CaO + 1$ mol. sucre, si le sucre est en excès.

Péligot a décrit les sucrates suivants :

| | |
|---|---|
| CaO, 2 mol. sucre. | 3 CaO, 1 mol. sucre. |
| 2 CaO, 3 mol. sucre. | 3 CaO, 2 mol. sucre. |
| CaO, 1 mol sucre. | 4 CaO, 3 mol. sucre. |
| 2 CaO, 1 mol. sucre. | |

et Horsin-Déon a ajouté à cette série :

3 CaO, 7 mol. sucre; 5 CaO, 4 mol. sucre; 6 CaO, 1 mol. sucre.

La constitution du sucrate de chaux ordinaire, avons-nous dit, est :

$(CaOH^2O)^3 + 1$ mol. sucre.

Si on le dissout dans une solution de sucre de manière qu'il y ait excès du sel tricalcique non dissous, on obtient un liquide qui surnage le précipité et qui contient 1 mol. de chaux pour un 1 mol. de sucre.

Si on *déshydrate* le sucrate tribasique par l'alcool absolu, on a un sucrate *hexabasique* anhydre :

$(CaO)^6 + 1$ mol. sucre.

De même si l'on déshydrate par l'alcool absolu le sucrate monobasique, on a le sucrate *bibasique* anhydre :

$(CaO)^2 + 1$ mol. sucre ;

c'est un doublement et une déshydratation en même temps.

L'existence des sucro-carbonates prouve bien celle de ces sucrates correspondants.

Étudions les combinaisons du sucre, de la chaux et de l'acide carbonique en présence de l'eau.

1° Lorsqu'un sucrate de chaux ne se trouble pas à 100°, on peut toujours provoquer la précipitation du sucrate tribasique à cette température en ajoutant assez d'eau.

2° Lorsqu'il y aurait précipitation par la chaleur, on peut, si l'on ajoute du sucre en excès, toujours éviter que cette précipitation se produise à 100°.

3° Plus il y a de chaux, plus il y a tendance à la coagulation.

L'eau sucrée très étendue dissout mal le sucrate tribasique ; cela explique le (1°) et le (2°).

Si la liqueur est *dense* et qu'il n'y ait pas excès de sucre, c'est qu'il y a beaucoup de sucrate tribasique formé et pas de sucre pour le dissoudre, donc il y a précipitation. Cela explique le (3°).

Donc la précipitation du sucrate tribasique apparaît dans les deux cas extrêmes, soit par excès de densité, soit par trop faible densité.

C'est pour 10 ou 11° Baumé que les sucrates à excès de sucre resteront limpides vers 100°.

Examinons maintenant l'hydro-sucro-carbonate de chaux.

Le gaz carbonique est absorbé par une solution de sucrate de chaux. On a des résultats différents s'il est absorbé vite ou lentement.

Si on laisse à l'air une solution limpide de sucrate de chaux, elle donne une pellicule de carbonate et un dépôt de carbonate de chaux qui nage dans la solution.

Si on fait passer le gaz dans une solution d'un sucrate marquant 12 à 15° Baumé, on a une masse blanche gélatineuse (Kuhlmann, 1838). On obtient aussi des combinaisons par l'action des acides chlorhydrique, tartrique, citrique.

Pour faire l'hydro-sucro-carbonate de chaux, il faut prendre une solution à 12°-15° Baumé.

Voici ses propriétés :

La composition varie avec celle des sucrates employés et avec la température; il se décompose en sucrate et carbonate par l'eau sucrée pure; il est possible de le former, quelle que soit la température et quelle que soit la densité.

Si le gaz passe dans un sucrate de chaux défini, ou mélangé avec un excès de sucre, il est absorbé d'abord sans provoquer de précipitation; puis, si la densité est assez forte, on a une masse gélatineuse, ou bien cela se fait difficilement, et le précipité est recouvert d'une couche laiteuse. Mais, à la fin et toujours, l'excès de gaz détruit le magma et donne du carbonate contenant toute la chaux. De même, si on chauffe le magma, il se précipite du carbonate, mais alors il reste en solution du sucrate de chaux.

On comprend donc qu'en faisant varier les proportions des corps réagissants et les conditions, on puisse avoir plusieurs composés différents. Il est d'ailleurs inutile de les décrire.

On connaît encore un sucrate, le sucrate de plomb.

La litharge ou le massicot mis à froid dans une solutiun de sucre, prennent tout le sucre pour donner du sucrate de plomb :

$$C^{12}H^{18}O^{11}Pb^2 \text{ (Dubrunfaut).}$$

Soubeyran en traitant le sucrate de chaux, $2C^{12}H^{22}O^{11}.3CaO$, par l'acétate neutre de plomb, a obtenu un précipité de sucrate de plomb répondant à la même formule. Ce corps est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, et insoluble dans l'eau sucrée froide.

Le sucrate obtenu par l'ammoniaque à froid ou la soude ou la potasse à froid ou à chaud sur l'acétate neutre de plomb et le sucre est un précipité de sel tribasique, $C^{12}H^{16}Pb^3O^{11}$ qui est soluble dans l'eau sucrée dans laquelle il cristallise.

**Combinaisons du sucre avec les sels.** — 1 molécule de sucre et 1 molécule de chlorure de sodium avec 4 molécules d'eau s'unissent et donnent des cristaux déliquescents.

La combinaison avec le chlorure de potassium est plus difficile à faire; elle est analogue.

Le sucre se combine encore à d'autres sels. On appelle *mélassigène* un sel

qui empêche la cristallisation du sucre, tel est le chlorure de calcium s'il est abondant; s'il est peu abondant, c'est le contraire. L'azotate de potasse et le sulfate cristallisent à côté du sucre sans s'y combiner.

**Glucose.** — Le glucose ne se trouve pas dans la betterave saine. Dans l'industrie, on le fabrique par la fécule traitée par l'acide sulfurique.

Sa densité est 1,55; il est soluble dans 1,33 d'eau froide et peu soluble dans l'alcool.

Il cristallise avec 1 molécule ou 1/2 molécule d'eau. $\alpha_j = +60{,}18$ et $\alpha_D = +53{,}23$. Mais lorsque le glucose vient d'être dissous, on a : $\alpha_j = +104$ qui ne prend la valeur $\alpha_j = 60{,}18$ qu'après, à cause de l'hydratation. S'il est dissous dans l'alcool peu étendu dans lequel il ne forme pas d'hydrate, $\alpha_j$ reste $= 104$, qui est donc bien son pouvoir rotatoire.

Il se ramollit à 60°, fond à 70-80°, puis perd son eau de cristallisation.

Séché dans un courant d'air sec à 60°, il ne fond plus qu'à 100°.

Les cristaux obtenus dans l'alcool absolu fondent à 196°.

A 170°, il perd les éléments de l'eau et devient de la *glucosane* $C^6H^{10}O^5$, puis il se caramélise.

C'est un réducteur puissant, surtout en présence des alcalis; aussi, on le dose avec la solution alcaline d'oxyde de cuivre dans l'acide tartrique qui est le réactif le plus sensible.

Le glucose forme des sels analogues aux sucrates, mais stables seulement à basse température.

Avec la chaux et avec la baryte, on a des précipités. Pour le sel de plomb, il faut mêler l'acétate de plomb avec le glucose et ajouter de l'ammoniaque.

Avec les sels, le glucose peut former des combinaisons; avec le sel marin, par exemple, et avec les acides organiques à 100-120°, on a des composés neutres avec élimination d'eau. Il se combine avec les acides azotique et sulfurique.

La *mannite* oxydée avec ménagement donne un produit de même composition que le glucose, mais non actif. C'est le glucose inactif. Étudions maintenant le *lévulose*.

**Lévulose.** — Les valeurs de $\alpha_j$ sont : $\alpha_j = -106°$ à 15° et $-53°$ à 90°.

Le lévulose est déliquescent, très soluble dans l'eau, dans l'alcool aqueux et peu dans l'alcool absolu.

Il est plus sensible que le glucose à l'action des acides, moins à l'action des bases et des ferments. L'alcool ne modifie pas son pouvoir rotatoire. Il réduit la liqueur de Fehling exactement comme le glucose.

Le *lévulosate* de chaux est insoluble dans l'eau froide, le *glucosate* est soluble; d'où une séparation facile.

L'amalgame de sodium transforme le lévulose et le glucose en mannite :

Les propriétés sont en général complémentaires de celles du glucose.

**Sucre interverti.** — Si on dissout le sucre dans 5 à 10 fois son poids d'eau, que l'on ajoute quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et que l'on chauffe à 80° pendant dix minutes dans un ballon à long col, aux

trois quarts plein, on a du sucre interverti qui n'a pas encore jauni (parce qu'on a évité l'action de l'air). L'équation peut s'écrire :

$$\text{Sucre} + \text{eau} = \text{glucose} + \text{lévulose avec } \alpha_j = -24 \text{ environ.}$$

Pour étudier le sucre interverti, on l'a traité par la chaux. On a obtenu une masse que l'on a exprimée. Dans le liquide passe le glucosate de chaux qui, traité par l'acide carbonique, donne le glucose. Dans le précipité, on a le lévulosate qui, traité par l'acide oxalique, donne le lévulose.

Si on a pris 10 grammes de sucre et 100 centimètres cubes d'eau, il a fallu 5 grammes de chaux.

**Sucre neutre.** — On a signalé dans les sucres exotiques et les mélasses du commerce un sucre neutre au polarimètre et réducteur. C'est une combinaison faible de glucose anhydre et de lévulose que les actions hydratantes transforment en sucre interverti.

De plus, le sucre interverti dissous dans l'alcool absolu (déshydratant) perd son pouvoir rotatoire à gauche et devient sucre neutre. C'est la réciproque.

Si l'alcool n'est pas absolu mais à 50 p. 100, le pouvoir rotatoire gauche est faible, il est $= -12{,}29$.

Cela tient à ce que le glucose a, dans l'alcool absolu, un pouvoir rotatoire beaucoup plus grand (presque double) de celui qu'il a dans l'eau lorsque sa dissolution a été faite depuis quelque temps, car on sait qu'au moment où on vient de le dissoudre *dans l'eau*, son pouvoir rotatoire est le même que dans l'alcool absolu ; le lévulose, lui, a même pouvoir rotatoire dans l'alcool et l'eau.

L'inversion du sucre ordinaire dans l'alcool donne le *sucre neutre* que l'on peut précipiter par l'éther et redissoudre dans l'eau où il reste sucre neutre (quelque temps). Cela semble prouver que le glucose dans le sucre neutre est bien *combiné* au lévulose, puisqu'en redissolvant le produit, la solution aqueuse reste neutre, tandis que si le glucose était libre, il aurait dans l'eau un pouvoir rotatoire trop faible pour neutraliser celui du lévulose libre.

Il faut faire attention dans toutes ces expériences à ce fait que le lévulose se décompose plus facilement par la chaleur que le glucose, et on le voit à ce que la liqueur jaunit et que son pouvoir rotatoire peut alors dans certaines conditions être dextrogyre au lieu de nul.

Dans les sucres exotiques, la présence du sucre neutre tient à ce que le sucre est partiellement interverti, en présence de trop peu d'eau pour détruire la combinaison de glucose anhydre.

A propos du pouvoir rotatoire des différents sucres, je rappellerai que $\alpha_j$ exprime le pouvoir rotatoire correspondant à la teinte sensible pour une plaque de quartz de 1 millimètre d'épaisseur et que $\alpha_D$ est le pouvoir rotatoire correspondant à la raie jaune du gaz salé.

## Fermentation des sucres.

Pour fermenter le sucre doit d'abord s'intervertir, par conséquent tout se ramène à la fermentation du glucose.

Elle peut être : *alcoolique*, *lactique*, *butyrique* ou *visqueuse*.

**Fermentation alcoolique.** — La fermentation alcoolique est due au *mycoderma cerevisiæ* qui constitue la levure de bière dont les cellules ont $\frac{1^{mm}}{100}$.

Elle donne :

$$1^{mol}\ \text{glucose} = 2^{mol}\ \text{alcool} + 2\,CO^2.$$

Il se forme, pour 100 kilogrammes de glucose :

| | |
|---|---|
| $CO^2$ | $46^{kil},65$ |
| Alcool | $48^{kil},46$ ou 59 litres. |
| Glycérine | $3^{kil},23$ |
| Acide succinique | $0^{kil},61$ |
| Matières cédées au ferment | $1^{kil},03$ |

Il faut, pour nourrir le ferment, des matières minérales et des albuminoïdes (comme cela se trouve dans la bière).

On active donc bien la fermentation par l'addition de phosphates, de sels ammoniacaux, de cendres de levure.

La température la meilleure est 25°-30°.

Les antiseptiques ou les produits toxiques pour les végétaux arrêtent la fermentation.

La fermentation acétique n'est que l'oxydation ultérieure de l'alcool produit.

**Fermentation lactique.** — Le glucose, en *solution alcaline*, en présence de lait ou de fromage, donne de l'acide lactique :

$$1^{mol}\ \text{glucose} = 2^{mol}\ \text{acide lactique};$$

le ferment est plus petit que le précédent.

**Fermentation butyrique.** — C'est celle qui s'établit dans une fermentation lactique qui se prolonge :

$$1^{mol}\ \text{glucose} = 1^{mol}\ \text{acide butyrique} + 2\,CO^2 + 2\,H^2;$$

le ferment mesure $0^{mm},01$ à $0^{mm},002$ ; donc sa taille est variable.

**Fermentation visqueuse ou muqueuse.** — Si la liqueur devient acide pendant la fermentation lactique ou bien s'il y a abondance de matières albuminoïdes, il se développe le ferment muqueux, composé de chapelets dont les éléments ont un diamètre égal à $0^{mm},0012$ ou $0^{mm},0014$, qui donne de la mannite et une gomme dextrogyre, insoluble dans l'alcool, et non réductrice. Traitée par l'acide nitrique, elle ne donne pas d'acide mucique comme la gomme ordinaire.

On note l'odeur d'acide lactique et butyrique.

$$26^{mol}\ \text{glucose} = 12^{mol}\ \text{mannite} + 12^{mol}\ \text{gomme} + 6\,CO^2 + 6\,H^2O.$$

**Fermentation cellulosique.** — Elle est due à un ferment particulier qui ne s'attaque qu'au sucre de canne et qui donne :

$$1^{mol}\ \text{saccharose} = 1^{mol}\ \text{cellulose} + 1^{mol}\ \text{lévulose}.$$

Elle ne produit pas d'acide carbonique, pas d'odeur, mais des grumeaux; elle est favorisée par le carbonate de chaux et gênée par le carbonate de baryte: c'est ce que l'on appelle le *frai de grenouille.*

Il nous reste, avant de parler des opérations industrielles, à considérer quelques substances.

## MATIÈRES ORGANIQUES NON AZOTÉES

**Raffinose** ($C^{18}H^{32}O^{16} + 5\ H^2O$).

En 1876, Loiseau a trouvé ce corps cristallisable et dextrogyre dans les mélasses de *raffinerie.* Il est plus soluble que le saccharose dans l'alcool méthylique, ce qui permet la séparation facile.

Les acides donnent la réaction suivante :

$$\text{Raffinose} = \text{glucose} + \text{lévulose} + \text{galactose.}$$

Il existe dans la betterave, semble-t-il, et il donne des sels peu solubles avec la baryte et solubles avec la strontiane et la chaux. Donc, le sucre de mélasse extrait par la baryte contient ce raffinose.

**Saccharine** ($C^6H^{10}O^5$).

C'est l'anbydride de l'acide saccharinique: $C^6H^{12}O^6$.

Elle se forme par l'*ébullition* des glucoses avec la chaux, puis traitement par l'acide oxalique; elle a été découverte par Péligot en 1880. Elle fond à 160°-161° et est volatile presque à la température à laquelle elle se décompose. Elle possède un grand pouvoir rotatoire à droite. Les saccharinates alcalins tournent à gauche.

**Mannite** ($C^6H^{14}O^6$).

Elle ne se rencontre, dans notre industrie sucrière, que dans les produits altérés ou en fermentation visqueuse.

Elle ne fermente pas, fond vers 180°, peut être sublimée, bout à 200° et se transforme en mannitane $C^6H^{12}O^5$ par perte d'eau.

**Mucilages et gommes.** — Ceux de la betterave ressemblent beaucoup à la gomme arabique (qui est un sel alcalin de l'acide gummique ou arabique $C^6H^{10}O^5$, $H^2O$); les gummates de chaux et de baryte sont solubles dans l'eau, pas celui de plomb. A 150°, la gomme donne l'acide métagummique insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante en redevenant acide gummique.

L'*acide métagummique* ne se différencie de l'acide métapectique que parce qu'il est lévogyre, le second étant inactif.

**Arabinose** ($C^6H^{10}O^5$).

Elle a été extraite par Scheibler de la gomme et de l'acide métapectique par l'action de la chaux; elle est infermentescible et dextrogyre.

Son sel de chaux est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Elle cristallise en beaux prismes.

## Matières organiques non sucrées.

En plus du sucre et de l'eau, la betterave contient un squelette de substances cellulaires et ligneuses et des substances nombreuses dissoutes qui lui servent d'aliments.

Les premières sont formées de cellulose et de ligneux dont nous ne parlerons pas, mais elles contiennent encore la pectose dont nous devrons nous occuper, de même que les matières protéiques qui sont à éviter en sucrerie.

Dans le jus, nous avons, outre les sucres, les produits suivants :

1° Les polysaccharides : gomme, pectine, déjà transformés en sels solubles ;

2° Les acides acétique, succinique, etc., à l'état de sels ;

3° Les acides-alcools, acides-aldéhydes, acides-éthers, acides-alcalis ; parmi eux est l'*acide aspartique* tirant son origine de l'acide malique sous l'influence de certains réactifs, en particulier de l'ammoniaque.

L'acide aspartique (qui est aussi une base appelée malammine) donne de l'asparto-carbonate de chaux soluble qui se forme pendant le travail des betteraves non mûres ou altérées dans les silos, et est très nuisible ;

4° L'albumine et ses dérivés, les corps amidés ;

5° La bétaïne.

Il faut faire attention que la chaux transforme certains dérivés de l'albumine en acides amidés et qu'il ne faut pas abuser de ce réactif. De plus, les amines mises en liberté par la chaux donnent par oxydation des acides amidés, ce qui change l'alcalinité du liquide et diminue l'effet de la carbonatation à la cuite.

Parmi les matières que nous avons énumérées nous citerons les suivantes :

**Pectose.** — C'est une substance insoluble dans l'eau et dans l'alcool qui se décompose, par la maturation du fruit ou par les acides faibles, en *pectine*.

**Pectine.** — Matière blanche amorphe soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, précipitée par le sous-acétate de plomb.

L'eau bouillante donne avec elle la *parapectine*, son isomère, qui traitée par les acides étendus et bouillants la transforme en *métapectine*, son autre isomère.

La pectine, la parapectine et la métapectine sont transformées par les bases en pectates.

La *pectase*, ferment particulier des fruits, transforme la pectine en *acide pectosique* qui avec les alcalis et les carbonates produit les pectosates.

**Acide glucique** ($C^{12}H^{18}O^{9}$).

Cet acide se forme par l'action d'un acide concentré (HCl ou $SO^{4}H^{2}$) sur un sucre. C'est une masse incolore, incristallisable dans l'eau et l'alcool.

Sa solution bouillie à l'air donne l'acide apoglucique $C^{24}H^{26}O^{13}$, corps brun, déliquescent, altérable.

**Matières humiques et ulmiques.** — L'action des acides poussée plus loin que le stade de la production d'acide apoglucique donne l'acide ulmique ($C^{48}H^{34}O^{17}$),

puis son dérivé l'ulmine ($C^{48}H^{28}O^{14}$) insoluble dans toutes les liqueurs.

L'action des alcalis continuée plus qu'il est nécessaire pour transformer l'acide glucique en glucates donne l'acide mélassique appelé autrefois *humique* ($C^{12}H^{12}O^{5}$) qui, si l'on achève les réactions, donne l'*humine* provenant de sa déshydratation.

**Assamare.** — C'est une substance amère, colorante, neutre, très soluble dans l'eau, précipitée par l'acétate de plomb, décomposée à 120°; sa formule est $C^{24}H^{36}O^{13}$. Elle provient de l'action de la chaleur sur les sucres, celluloses et substances analogues.

La potasse donne, avec elle, de l'acide formique, de l'acide humique et un produit volatil d'odeur de rhum.

## Matières azotées.

On appelle *protéine* en sucrerie le corps qui se précipite des albuminates alcalins traités par un acide. Il forme avec la chaux un magma poisseux; ce n'est pas un corps particulier.

**Albumines.** — On appelle *albumine* soluble celle qui, soluble dans l'eau, se coagule par la chaleur.

L'albumine insoluble est celle qui, ayant été précipitée par certains sels des solutions d'albumines, ne se redissout pas ou se redissout mais ne donne plus de coagulum par la chaleur.

**Caséine.** — C'est une matière albuminoïde non coagulable par la chaleur, mais se précipitant par les acides, même par l'acide acétique.

Je rappellerai les relations existant entre certains composés qui nous intéressent. Elles sont les suivantes:

$1^{mol}$ malate neutre d'ammoniaque — $2H^2O$ = $1^{mol}$ d'asparagine.

$1^{mol}$ malate acide d'ammoniaque — $H^2O$ = $1^{mol}$ d'acide aspartique.

**Bétaïne.** — Cette matière a été découverte en 1886 par Scheibler dans la betterave.

Sa solution saturée à 25° contient 61,8 p. 100 de base anhydre et a pour densité 1,1177. Elle est inactive optiquement. Séchée à 100°, sa formule est $C^5H^{11}AzO^2$. Elle cristallise avec une molécule d'eau. Par la chaleur elle donne l'odeur de triméthylamine.

**Peptones.** — Ce sont des substances solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, faiblement dialysables, ne se précipitant pas par les acides minéraux. Elles sont lévogyres, se trouvent dans les jus altérés et dans les betteraves échauffées en silos. Elles forment des sels solubles avec la chaux.

## Matières minérales.

La matière minérale principale à fournir est surtout la potasse que la betterave fixe de préférence.

On admet que la betterave renferme environ, pour 100 parties de substances minérales :

| | |
|---|---|
| Carbonate de potasse | 45 |
| Chlorure de potassium | 30 |
| Phosphate de potasse | 10 |
| Sulfate de potassium | 5 |
| Carbonate de soude | 10 |
| Total des substances minérales | 100 |

## GÉNÉRALITÉS SUR LA TRANSFORMATION DU JUS DE LA BETTERAVE

La chaux produit sur les matières pectiques une défécation avantageuse, à la condition que le séjour de la chaux dans les jus soit long (citernes) et que ce mélange prolongé se fasse à froid.

### Action de l'acide carbonique sur les jus chaulés.

Le courant de gaz carbonique dans le liquide chaulé débarrassé de la chaux insoluble par filtration ne provoque pas de précipitation d'abord et même peut dissoudre une certaine quantité de chaux en suspension, puis l'excès d'acide carbonique précipite la chaux, à la condition encore que cet excès ne soit pas *trop grand*, car il redissout le précipité formé. La précipitation se fait mieux si le jus est concentré. Certains acides en se précipitant à l'état de sels de chaux en même temps que le carbonate entraînent du sucre (hydrosucro-acidates précipitables). Cela arrive surtout avec l'acide carbonique à froid, mais le sucro-carbonate formé à froid se redissout à chaud, tandis que celui formé à chaud ne se redissout pas. Il faut donc carbonater à froid, puis chauffer ; alors le sucre est mis en liberté, et il reste l'hydro-carbonate $Ca(OH)^2CO^2Ca$ de Boivin et Loiseau ; donc un excès de chaux non carbonatée est indispensable à l'épuration des jus. C'est là le point essentiel de la carbonatation.

Nous aurons encore à considérer l'action de l'acide sulfureux sur les jus et sirops ; après seulement nous pourrons parler des opérations vraiment industrielles : la culture de la betterave et son traitement.

### Action de l'acide sulfureux sur les jus.

Cette opération a été indiquée en 1810 par Proust. Le brevet de Dubrunfaut est de 1822. Le procédé n'est entré dans la pratique qu'en 1882, lorsque le rôle du chimiste devint prépondérant en sucrerie.

En 1867, la *Revue de l'Exposition universelle* de Basset mentionne la mauvaise fabrication de nos sucres.

En 1868, le manuel Roret montre qu'il faut titrer l'alcalinité des jus et ne mettre que les quatre cinquièmes du gaz sulfureux nécessaire à la saturation. En 1882, les journaux allemands publièrent que ce gaz donne de bons résultats, surtout si on a mis beaucoup de chaux à la carbonatation. Ce sont les deux remarques fondamentales.

Les premiers travaux importants sur l'acide sulfureux en sucrerie sont ceux de Battut, de Pellet et de Aulard.

**Pouvoir épurant.** — Si on sulfite un jus brut, l'acide sulfureux est épurant; ainsi $0^{gr},383$ de gaz $SO^2$ ont précipité $0^{gr},441$ de matières colorantes et azotées sur un jus brut (Battut) *de presse* et $0^{gr},186$ dans un jus de diffusion.

Si on sulfite un jus préalablement carbonaté, le gaz $SO^2$ se fixe d'abord sur l'excès de base de ces jus alcalins, puis il peut déplacer des acides faibles organiques, et, s'il est en excès, agir sur ces acides et les décomposer. A chaud, il intervertit le sucre et ce n'est qu'à chaud qu'il pourrait purifier un jus déjà carbonaté.

Donc, il semble qu'il n'épure pas un jus carbonaté. Mais il y a un avantage particulier à sulfiter les jus carbonatés qui consiste à transformer certains sels de chaux à acides organiques qui empêchent la cristallisation (acides mélassigènes) en sulfites de chaux qui sont beaucoup moins mélassigènes même que les carbonates de chaux.

Le sulfite de chaux est peu soluble dans les jus alcalins ($0^{gr},082$ par litre), il ne le devient qu'en s'oxydant et en donnant du sulfate dont la présence est à éviter parce qu'il détériore les appareils d'évaporation.

**Viscosité.** — Le gaz sulfureux rend les jus moins visqueux, et fait qu'ils cuisent mieux. C'est un fait. Cela peut tenir à ce que les sulfites sont meilleurs conducteurs de la chaleur que les carbonates et que les acides organiques sont meilleurs conducteurs que leurs sels de chaux. Alors, la cuisson est faite plus vite pour une quantité de chaleur donnée. C'est là probablement la vraie raison.

**Pouvoir décolorant.** — Le gaz sulfureux décolore le jus que l'alcali surajouté recolorerait. Il faut cependant éviter l'excès de gaz sulfureux, c'est-à-dire ne pas attendre le moment où la réaction du jus est neutre.

Cette décoloration demeure jusque dans les mélasses, et un petit excès d'acide sulfureux ne provoque pas l'inversion quand la cuisson se fait dans le vide (la température doit être inférieure à 88° ou 89°). Si l'acide sulfureux se transforme en acide sulfurique, alors l'inversion commence à 80°; c'est un point délicat à surveiller.

**Pouvoir antiseptique.** — L'acide sulfureux empêche la fermentation tant qu'il n'est pas transformé en acide sulfurique ou plutôt en sulfates. C'est pourquoi les mélasses fermentent en distillerie.

**Conclusions.** — L'acide sulfureux sert donc à faciliter l'épuration, la cuite, à donner des produits plus blancs et à permettre de conserver des liquides sucrés assez longtemps sans altération.

Sous quel état employer l'acide sulfureux ? L'acide gazeux employé directement vaut mieux que la dissolution ($SO^3H^2$) qui devient acide sulfurique et qui apporte de l'eau inutile.

On peut mettre du bisulfite de chaux (quoique sa transformation en sulfate de chaux donne un produit dangereux pour les appareils) dans le jus acide qui se trouve dans la batterie de diffusion. Alors, le gaz sulfureux se dégage tout de suite et a un bon effet.

On emploie généralement du gaz sulfureux produit par la combustion du soufre dans l'air. Il contient forcément de l'azote.

Les réactions de l'acide sulfureux dans les jus sucrés sont très complexes. En général, si les jus contiennent beaucoup de matières protéiques, le gaz sulfureux pourra avoir des inconvénients (à cause des acides amidés qu'il peut faire naître).

Autrement, sulfiter avant d'évaporer peut avoir de bons résultats pour les raisons exposées plus haut.

Il nous reste à parler de l'acide hydrosulfureux.

**Acide hydrosulfureux.** — Il agit de la même manière et plus fortement que l'acide sulfureux.

Ranson ajoute du zinc aux jus déjà sulfités; il se forme de l'acide hydrosulfureux sur place. Il est trop instable pour être préparé d'avance et ajouté directement au jus.

## CULTURE DE LA BETTERAVE

Il faut posséder un terrain assez bon, de solides principes agricoles, des voies de communication faciles, et beaucoup d'eau. Il faut passer des marchés avec les cultivateurs voisins pour être assuré du tiers au moins de son approvisionnement dans le pays même de l'exploitation.

On achète les betteraves au poids et en tenant compte de la densité du jus qui doit marquer, sans addition d'eau, une densité comprise entre 5°,3 Baumé ou 1,053 et 5°,7 Baumé ou 1,057, autrement il y a plus ou moins-value.

La réduction sera de 70 centimes par dixième de degré au-dessous de 5° et de 50 centimes par dixième de degré au-dessous de 5°,3.

Il y a plus-value de 2 p. 100 jusqu'à 6° et de 3 p. 100 au-dessus de 6° du densimètre.

On a fait des tableaux de corrélation entre la densité du jus et sa richesse en sucre. On les trouve dans les usines.

### Terre à betterave.

Il faut une terre meuble, profonde, nutritive; le terrain argilo-calcaire est bon.

Il faut un sous-sol perméable à l'eau afin que les racines ne soient pas exposées à pourrir. On ne fera pas d'installation dans les bas-fonds marécageux.

Un terrain exposé au soleil et abrité des vents du nord est avantageux.

Il faut que, pendant le séjour de la betterave dans la terre, la température soit telle que le sol reçoive 3100°, en faisant la somme du nombre des degrés de chaque jour, depuis avril compris jusqu'à octobre compris.

On doit craindre le voisinage des marais salants.

### Engrais.

Pour fournir un engrais qui soit profitable, il faut connaître l'analyse de la terre et les caractères chimiques de la culture que l'on veut faire.

Pour trouver par l'expérience le meilleur engrais à prendre, G. Ville faisait six lots de terrain qui recevaient des proportions d'engrais différents par are :

| | LOT 1. | LOT 2. | LOT 3. | LOT 4. | LOT 5. | LOT 6. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | kil. | kil. | kil. | kil. | kil. | kil. |
| $(PO^4)^2Ca^3$..... | 4 | 4 | » | » | 4 | 0 |
| $CO^3K^2$..... | 4 | 4 | » | » | 4 | 0 |
| CaO..... | 1,500 | 1,500 | » | 1,500 | 0 | 0 |
| $AzO^3Na$..... | 5,600 | 0 | 5,600 | 5,600 | 1,600 | 0 |

Il observait le lot où la culture avait le plus produit et adoptait l'engrais correspondant.

L'*engrais*, d'après Dehérain, c'est ce qu'il faut donner à une terre pour qu'elle soit bonne pour une culture ; l'*amendement*, c'est ce qu'il faut lui restituer pour qu'elle retrouve ce qu'une récolte lui a enlevé.

**Fumier de ferme.** — On ne saurait trop mettre de fumier, mais il en faudrait trois fois plus pour la betterave que pour le blé, soit trois fois plus que 10000 kilogrammes à l'hectare par année.

Selon Gasparin, un engrais (fumier) vaut 1 fr. 50 par kilogramme d'azote.

A présent, on admet que le phosphate titrant 40 p. 100 de phosphate vaut 5 francs les 100 kilogrammes, ce qui mettrait le kilogramme de phosphate à cent pour cent à 0 fr. 12 à 0 fr. 15 ; le kilogramme d'azote, 2 francs au plus ; le kilogramme de potasse vaut 1 franc.

**Engrais végétaux.** — Ce sont : le *trèfle retourne*, la luzerne, le lupin (ses fannes sèches) ; les tourteaux (de la préparation des huiles) ; l'humus, terre noire qui contient l'humine, et des débris végétaux et animaux.

L'humus est un bon engrais. Son action tient aux microorganismes qui ont la propriété de fixer l'azote (Berthelot).

**Engrais animaux.** — Ils sont formés des déjections, des poudrettes, de l'engrais flamand (c'est l'engrais humain additionné d'eau et conservé dans des citernes ; il doit marquer + 3°Baumé), les eaux vannes des fleuves des grandes villes, les débris d'os et d'équarrissage. Tous sont bons pour l'agriculture.

L'engrais Chosko est produit par la précipitation des eaux vannes par les sulfates de magnésie et de fer ; on prend 5 à 10 litres de solution concentrée des deux sels en parties égales pour 1 mètre cube d'eaux vannes. On ajoute du carbonate de potasse pour neutraliser et du goudron ou du benzène.

Les *débris d'os* dégraissés contiennent 5,5 p. 100 d'azote.

*Guanos.* — Ce sont les déjections anciennes d'oiseaux de mer (8 p. 100 d'azote à l'état de sels d'$AzH^4$). Les phosphates de chaux et de magnésie y sont contenus dans la proportion de 18 à 27 p. 100. Il se trouve au Pérou, aux îles Chincha et en Afrique.

Il ne contient que très peu de matières organiques. C'est un engrais incomplet, mais cependant précieux.

**Engrais minéraux.** — Ce sont les chaux, les marnes, les phosphates naturels, les scories de déphosphoration, le plâtre, le vieux noir d'os, les écumes de sucrerie qui sont plus minérales qu'organiques.

Le noir animal neuf renferme 1,31 p. 100 d'azote et 73,63 p. 100 de phosphate de chaux; après avoir servi en raffinerie, il contient 3,59 p. 100 d'azote et 46 p. 100 de phosphate, et souvent plus encore d'azote. C'est donc un engrais assez riche.

Les scories Thomas retiennent jusqu'à 16 à 20 p. 100 d'anhydride phosphorique mêlé à de la chaux, de la magnésie, de la silice, des oxydes de fer et de manganèse. C'est un bon engrais minéral. Nous avons expliqué sa provenance en sidérurgie.

**Engrais chimiques.** — Ce sont les engrais complets formés de produits chimiques mêlés de manière à apporter à la terre tout ce dont elle manque (G. Ville). On emploie pour la betterave les sels de potasse de Stassfurth et les sulfates et chlorures de magnésium, de sodium et de calcium, dits Kalisalz et Kalidunger.

Les salins du Midi fournissent le sel de formule $2\,SO^4K^2 + SO^4Mg + 6\,H^2O$. On peut y joindre des sels d'ammoniaque, mais il faut se rappeler que le carbonate d'ammoniaque reste au fond du guéret, et que l'azotate monte à la surface. Donc, on le mettra au fond du sillon profond.

Les superphosphates ont été décrits dans un chapitre spécial.

**Composts.** — Ce sont des mélanges d'engrais chimiques et d'engrais organiques, mélangés et raisonnés en vue du but à obtenir.

## Préparation de la terre et récolte de la betterave.

**Fumure.** — On laboure pour amener les détritus végétaux à la surface, puis on met en automne du fumier de ferme, aussitôt après les chaleurs, afin que les sels d'ammoniaque ne puissent être volatilisés; les pluies les font pénétrer.

Au printemps, on doit labourer légèrement pour retourner la fumure et les herbes mauvaises; puis, il faut labourer une troisième fois juste avant les semailles, après les gelées.

Pour les engrais chimiques, on agit de la manière suivante : les phosphates et guanos sont mis avec le fumier de ferme, — les engrais chimiques solubles sont mis au moment des semailles, — les superphosphates, au second labour.

Pour la quantité, on fera les essais préalables en parcelles de terrains d'après le procédé de G. Ville, puis on fera l'analyse du terrain : si l'expérience prouve qu'il faut 184 kilogrammes de potasse à l'hectare par exemple et que l'analyse du sol montre qu'il en possède 100 kilogrammes, on y apportera l'engrais qui fournira 84 kilogrammes à l'hectare. La soude, nuisible lorsqu'elle est seule, est bonne associée à la potasse.

**Assolement.** — Ce sont les cultures successives que l'on fait sur un même terrain, parce que l'on sait qu'un sol fatigué par une culture est meilleur pour une autre qu'avant la première culture. Autrefois, on laissait la terre se

reposer un an, après deux ans de travail. C'était la jachère ; les herbes croissaient et les animaux qui paissaient laissaient leur fumier, tandis que les herbes laissaient leurs racines et leurs débris. Le tout enrichissait le sol.

Dans l'assolement biennal on fume tous les deux ans avec 40000 kilogrammes de fumier par hectare et on sème successivement du blé et de la betterave.

L'assolement *triennal* comporte : froment, betterave, avoine.

L'assolement *quadriennal* : betterave, avoine, trèfle, blé d'hiver.

L'assolement *quinquennal* : betterave, betterave, blé, trèfle, avoine.

On appelle dominante l'élément nutritif de prédilection pour les plantes sans supprimer les autres.

Pour les céréales les dominantes sont : l'acide phosphorique et l'azote.

Pour les légumineuses, la dominante est la potasse ; pour les fourrages, c'est la chaux.

**Semailles.** — Il faut que la graine vienne d'une *betterave* porte-graines elle-même riche en sucre. Le volume de la graine n'y fait rien.

Pour que la germination se fasse vite et que la quantité de sucre ait le temps d'augmenter pendant le temps de la saison, on met les graines dans l'eau avant de les semer (pendant quelques jours).

On peut mettre les sacs de graines dans l'eau ; cela va plus vite. On peut mettre les graines elles-mêmes dans des baquets ; c'est plus long, mais on rejette comme mauvaises celles qui surnagent, ce qui est avantageux.

Dans les quinze heures qui précèdent le semis, on peut mettre dans l'eau des nitrates avec les graines. Sans cette précaution, les nitrates semés en même temps que les graines peuvent les tuer. On sème à la main ou à la machine.

Après, on roule fortement la terre, ce qui rend la levée plus rapide et protège les graines des insectes.

On peut avoir intérêt à arroser. Cela coûte 20 francs par hectare, ce prix étant calculé pour donner 5 centilitres d'eau à chaque graine.

## Sélection de la betterave.

Si on veut faire sa graine soi-même, on prend les betteraves qui paraissent les plus riches, on coupe les feuilles, on garde les pieds des pétioles, on prend la densité des betteraves en les plongeant dans des solutions d'eau salée (les meilleures sont les plus lourdes), ou mieux on extrait à l'aide d'une sorte de fraise ou mèche un peu de la betterave et on fait un essai polarimétrique. La betterave ainsi percée d'un petit trou n'en cultivera pas plus mal.

Puis, on met ces betteraves dans du sable dans une cave et on les replante au printemps suivant dans de bonnes conditions ; les feuilles poussent et la tige porte-graines apparaît. On recueille les graines au moment de la récolte, et on s'en servira pour ensemencer au début de la saison suivante.

Il est bon de mélanger les graines d'un pays avec celles d'un autre pays. La race s'améliore.

Il y a lieu de faire une sélection dans les graines de semis et dans les betteraves porte-graines. Les travaux sur ce sujet sont dus à Louis puis à Henri de Vilmorin, et les méthodes d'analyses sont celles de M. Pellet.

**Essais sur les graines.** — 1° On en prend 50 à 100 au hasard ; c'est l'échantillon moyen. On les fait germer et on compte combien d'entre elles lèvent en huit jours, combien en quinze jours, et quel est le nombre des germes par graine.

Pour cela, on prend une caisse en terre de modèles divers.

2° On évalue la perte de poids à 100°, car les graines se vendent au poids. La perte doit être inférieure à 1 p. 100. On la détermine sur 5 à 10 grammes de graines.

3° On pèse 20 grammes de graines. On les met sur un papier, on enlève les graines à la pince ; on pèse ce qui reste : sable, feuilles, etc. Ce poids doit être au plus égal à 4 p. 100.

**Analyses des porte-graines.** — Les essais de ces betteraves se font par la méthode Pellet, par *diffusion aqueuse instantanée à froid.*

On prend les betteraves mises de côté pour faire des porte-graines. On les réunit avant en petits tas sous une couche de feuilles ; on les choisit, on ne prend que les bonnes, on les numérote, on les pèse, on les analyse. On bouche le trou de sonde par de l'argile et on les ensile jusqu'au plantage.

Pour les analyser on prélève un échantillon au *foret-râpe*, dont la mèche est constituée par un cône en acier creux présentant trois rainures qui permettent à la pulpe de pénétrer dans le cône. Le foret est mû mécaniquement.

On fait le trou dans la betterave au quart de sa hauteur au-dessous du collet en évitant de la percer de part en part. On pèse la prise d'échantillon, on la râpe puis on la fait digérer dans l'eau d'après le système Pellet ; on perce 2 000 à 3 000 betteraves en dix heures.

Si on ne pèse pas le cylindre taillé dans la betterave, mais que l'on détermine, à l'aide d'un appareil spécial, des cylindres de betteraves bien égaux, on ne se trompe que de 0,35 p. 100 lorsqu'on suppose qu'ils ont des poids égaux.

Après avoir lavé mécaniquement, on recueille le jus déféqué bon à filtrer dans de petits ballons de 50 centimètres cubes. Les entonnoirs garnis de leurs filtres sont portés sur des planches percées de trous en face des fioles ; beaucoup d'ordre est nécessaire ; on filtre, on passe au polarimètre. Pour emplir le tube du polarimètre, M. Pellet s'arrange pour que les liquides montent dans l'instrument par une tubulure, l'autre tubulure étant en contact avec un tube de caoutchouc long fermé par une pince.

Quand on ouvre la pince, il se forme un siphon, et le liquide monte par la petite tubulure. On fait la lecture. Ainsi, un liquide est balayé par une partie du suivant avant qu'on fasse la lecture pour celui-ci, car chaque verre contenant le liquide renferme 50 centimètres cubes d'eau contenant la partie soluble de $4^{gr},07$ de pulpe. Or le tube du polarimètre de 40 centimètres de long n'a que 5 millimètres de diamètre et ne contient donc que 6 à 7 centimètres cubes de liquide.

*Écart des racines.* — Les distances de 25 centimètres entre les plans et de 33 à 55 entre les lignes sont les meilleures conditions. Si la distance croît, on a de grosses betteraves, mais moins de poids de betteraves à l'hectare, moins de sucre pour cent et le sol est plus appauvri en sels.

**Semence.** — Si l'on sème pour avoir le rapprochement 25 à 33, on aura 121 000 racines à l'hectare, et comme il faut 3 à 4 graines pour avoir un pied,

il faut environ 480 000 graines à l'hectare. Dans 1 kilogramme de graines il y a 48 000 graines. Donc il faut 10 kilogrammes de graines à l'hectare. Le maximum est 18 kilogrammes.

*Façons.* — Quand on voit chaque betterave montrer deux feuilles, on arrache les mauvaises herbes poussées à côté; un mois après, on voit que les betteraves ont quatre feuilles; on arrache les nouvelles herbes très vivaces qui poussent à côté. Cela se fait à la main ou à la houe à cheval. Puis on fait le démariage ou dégarnissage, ou éclaircissage, en enlevant les betteraves les moins vivaces qui seraient plus rapprochées que 25 à 33 centimètres.

S'il y a des manques, on prend une des betteraves arrachées et on la *repique* où était le manque; mais son long pivot a été brisé à l'arrachage et elle ne vaudra jamais une betterave non repiquée.

On enlève encore les mauvaises herbes avant que les feuilles se rejoignent, car, après, ces herbes ne pousseront plus à l'ombre des feuilles grandes, qui croissent jusqu'au 15 août. La betterave ne se développe guère en sucre qu'à ce moment. Il ne faut donc pas effeuiller afin de donner les feuilles aux animaux, pour qui elles sont d'ailleurs débilitantes.

**Récolte.** — Les feuilles jaunissent et pendent, les chaleurs sont passées. Il faut arracher.

Les hommes arrachent avec des bêches spéciales; les femmes coupent le collet au ras des dernières folioles, c'est le décolletage. Des ouvriers mettent les racines en tas de 1 mètre de haut et creusent une rigole autour pour les protéger de la pluie et couvrent de terre et de feuilles. Quelquefois on emporte tout de suite les racines et on les met en silos.

Il faut arracher par un beau temps sec pour séparer plus facilement la terre des souches.

Le prix de revient est de 14 francs environ par 1 000 kilogrammes de betteraves vendues sur place et de 16 francs rendues à l'usine, par chariot, à 3 kilomètres. C'est un prix moyen.

**Culture en billons ou en ados.** — Cette méthode a été imaginée par Champonnais et pratiquée avec succès en Autriche. Elle consiste à tracer des sillons et à relever la terre de chaque côté, de manière à planter la betterave sur le sommet de l'éminence. Ainsi, la betterave trouve un terrain léger, plus profond, et on *multiplie* la *surface* de la terre arable. L'avantage est grand surtout pour les radicelles qui, au lieu d'avoir tendance à remonter pour prendre de l'air vers la surface, en trouveront plus dans une terre ainsi travaillée et augmentée en surface. Cela vaudra donc mieux que la culture en terrain plat. Pour enlever les mauvaises herbes, on grattera les billons et on ramènera la terre éboulée vers les collets des betteraves afin que les sillons ne soient pas comblés.

La hauteur du billon sera supérieure à $0^m,80$ et inférieure à $1^m,20$. On plante environ onze betteraves au mètre carré, car la distance des plants est de 10 centimètres et les billons distants d'environ 1 mètre, ce qui pour des racines de 850 grammes donnerait un maximum de 90000 kilogrammes à l'hectare, avec des betteraves à 13,50 p. 100 de sucre, et quelquefois à 14,90

p. 100 de sucre si le poids à l'hectare n'est que 67 000 kilogrammes, chiffre déjà grand.

Si l'on se rapporte aux statistiques de Decrombecque, on voit que les frais de culture sont les mêmes en terrains plats et en billons. L'engrais mis en quantité plus grande (pour l'engrais de G. V.) sera plus cher, mais il est plus que compensé par la surproduction. Seulement, la culture en billons est un peu plus délicate que l'autre au point de vue de la main-d'œuvre.

## FABRICATION DU SUCRE

### Réception à l'usine.

On pèse les betteraves telles qu'elles arrivent par bateau, chariot ou chemin de fer, puis on les pèse après les avoir nettoyées et décolletées si cela est nécessaire. On a ainsi la quantité à retrancher du poids brut pour avoir le poids des betteraves entrant dans la fabrication. Si on paye le cultivateur à la richesse en sucre, on analyse ces mêmes betteraves d'essai.

Il ne faut pas que les betteraves aient gelé aux champs, car elles se conserveraient mal.

L'emmagasinage se fait en *tas* ou en *silos*; ces derniers sont des sortes de tas recouverts de paille et de terre pour éviter la gelée, avec caniveau en bois pour la circulation d'air et cheminée verticale tous les 10 mètres. Dans nos climats, il faut défaire et refaire les silos de temps en temps pour éviter l'échauffement et la pousse.

Les difficultés tiennent à ce qu'il faut que la betterave vive en présence de l'air et avec une température assez grande, et cependant qu'elle ne pousse pas.

Il faut aussi qu'on n'emploie pas un terrain trop grand ou trop cher. Si une betterave gèle, elle meurt, se pourrit et pourrit ses voisines ; on voit alors une fumée blanche monter au-dessus du silo. On dirige les silos de l'est à l'ouest pour éviter le vent du nord, et on ferme l'ouverture du côté du vent. Il faut avoir fini la campagne du sucre à Noël, soit cent jours pour toute la fabrication.

### Travail de la betterave.

On porte la betterave à la laveuse soit dans des brouettes, soit dans des wagonnets suspendus (système Hodgson), qui passent par-dessus les inégalités de terrain. On pique les racines avec des fourches pour éviter la terre, le sable, etc., qui abîment les instruments. Puis, on met les racines dans des canaux parcourus par de l'eau qui entraîne les racines aux laveurs en les nettoyant.

Le laveur est quelquefois un tambour horizontal percé de trous et contenant un axe à bras qui bat les betteraves. Le tambour est à moitié plongé dans l'eau.

Plus simplement, on supprime le tambour, et les bras de l'axe horizontal qui tourne sont en bois et disposés en hélice de façon à faire avancer la betterave (voir fig. 48).

Après trois laveurs à bras de bois, se trouve l'épierreuse à bras de fer et la cuve profonde où les pierres tombent.

La betterave humide passe sur des secoueurs, sorte de plans légèrement inclinés, formés d'une claie métallique animée d'un mouvement de va-et-vient. Le plan mesure 1 mètre de large sur 4 à 5 mètres de long ; puis, la betterave passe à la pesée. Quelquefois, on la fait passer d'abord sur une série de brosses en baleine (appareil Denis-Lefèvre). Ces brosses qui tournent sont placées dans un caniveau, au fond, et se renvoient les betteraves.

On ne peut pas bien sécher à l'air chaud. Puis, on envoie à l'élévateur formé de courroies de chanvre sur lesquelles sont boulonnées des palettes ou des augets. Les betteraves sont versées dans une trémie où les augets viennent les cueillir. On peut aussi les faire prendre par une vis d'Archimède, qui les élève parallèlement à l'axe d'un caniveau incliné. On a aussi des élévateurs verticaux (Maguin) (voir fig. 14).

Le pesage se fait dans des bascules. Il faut que l'employé de la régie reconnaisse que le pesage est exact, et qu'il n'autorise la vidange que lorsque la balance est en équilibre. Il faut qu'on ne puisse rien ajouter après la pesée. Un compteur automatique est nécessaire pour enregistrer le nombre des pesées.

Un système employé est tel que l'on ne puisse vider la mesure avant que le couvercle soit fermé et qu'on ne puisse ouvrir le couvercle avant que la porte du bas soit verrouillée.

Le système Maguin est bon. Celui de L. Paupier consiste en un wagonnet roulant entrant dans une cage que l'on ferme avant la pesée.

L'extraction du jus par pression ne se fait plus nulle part. On versait des betteraves dans une trémie dont elles tombaient dans une râpe, et le produit râpé était pressé dans une presse hydraulique. La râpe était faite de deux cylindres en fonte de 65 centimètres de diamètre portés sur un même axe et munis sur leur face interne de rainures dans lesquelles étaient des lames de bois et d'acier alternées.

Les lames d'acier étaient taillées en forme de scie. La rotation était de 800 à 1 000 tours par minute.

Je n'insiste pas sur ce procédé suranné.

On extrait maintenant le jus par diffusion.

De Dombasle avait imaginé, vers 1830, d'extraire le jus par macération ou lavage méthodique de la betterave coupée en tranches fines par de l'eau chaude. L'opération était faite dans une série de tonneaux ; mais cela n'entra pas dans la pratique, parce que : 1° les parties insolubles étaient trop humides pour servir de nourriture aux bêtes, 2° parce que le jus ainsi obtenu ne pouvait se travailler avec celui provenant des appareils de pression. Vers 1849, Rousseau, et vers 1859 Périer et Possoz trouvèrent le moyen de travailler ces jus. En 1860, Robert (à Séélowitz) reprit ce procédé et en fit *la diffusion* dont le principe est celui-ci.

Le principe de la diffusion est fondé sur ce que, lorsqu'une tranche mince de betterave se trouve en contact avec l'eau, il se fait un échange entre le contenu des cellules et l'eau tel que les liquides intérieurs et extérieurs par rapport à la cellule traversent sa paroi avec des vitesses inversement proportionnelles à leurs densités. Le phénomène s'arrête dès que les liquides inté-

rieurs et extérieurs contiennent la même proportion de sucre. Si on change alors l'eau extérieure déjà sucrée pour de l'eau pure, le phénomène recommence. Le sucre est donc extrait ainsi que les sels ; les albuminoïdes non dialysables restent dans la cellule.

Remarquons que la perméabilité d'une membrane ne veut pas dire qu'elle soit filtrante, ainsi le papier parchemin qui est employé comme diaphragme n'est pas filtrant ; de même, une membrane peut être perméable pour les gaz et pas pour les liquides, tel le caoutchouc.

Une batterie de diffusion (voir fig. 95) est formée d'une série de douze à quatorze vases cylindriques se communiquant de manière que le bas de l'un communique avec le haut du suivant. Chaque vase a une ouverture en haut pour introduire la betterave, une en bas pour la vidange des lamelles. Des tubulures permettent d'introduire de l'eau et de la vapeur (du calorisateur) dans les cylindres. Enfin, le diffuseur porte un robinet permettant d'écouler le liquide sucré. On peut renverser le sens de la circulation du jus d'un diffuseur à l'autre.

Les lamelles de betteraves s'appellent des cossettes. Le jus provenant de l'eau sur les cossettes fraîches est ensuite dirigé vers un autre cylindre (après avoir été réchauffé sur son parcours) où il rencontre d'autres cossettes fraîches, donc il s'enrichit. A la sixième passe, je suppose, il est envoyé à la fabrique. C'est le *jus de diffusion*, qui est supérieur à celui des presses hydrauliques en ce qu'il ne contient pas des matières albuminoïdes.

Puis, on fera passer de l'eau dans le premier diffuseur qui contient donc de la cossette déjà un peu épuisée et on ne soutirera ce jus qu'au septième cylindre, etc., et cela jusqu'au quatorzième si on a fait huit passages d'eau. Cela se fait en réalité d'une manière continue, l'eau chaude arrivant sous pression et chassant devant elle son volume de jus. En somme, c'est l'eau qui n'a pas encore servi qui est amenée sur les cossettes les plus épuisées.

On reçoit le jus dans un *bac mesureur* du volume d'un cylindre. La température est de 75° à 80° dans chaque diffuseur.

A la fin, on vide le premier cylindre. On le remplit de cossettes fraîches, et c'est le second cylindre qui devient le premier ; le dernier rempli devient le dernier de la série.

Dans le dernier diffuseur le jus arrive par le bas de manière à soulever la cossette ; cela s'appelle mécher le diffuseur, du mot allemand *mischen* (mêler).

Au lieu de pousser le jus du dernier diffuseur par la pression d'eau, on peut se servir d'air comprimé.

Les coupe-racines sont des appareils qui servent à faire la cossette fraîche. Celle-ci doit être régulière, longue et bien tranchée (avoir la forme de la julienne de légumes à potage).

La cossette doit être coupée plus fine si la betterave est plus dure : 4 à 5 millimètres de côté est considéré comme très fin.

Il ne faut pas donner à la cossette une section rectangulaire, mais la couper en forme de *tuile faîtière* (du toit des maisons). Cela dépend de la forme des couteaux.

Le coupe-racine est formé d'un *plateau* horizontal sur lequel viennent peser les racines qui y sont jetées par une trémie et qui sont pressées par

le poids des racines jetées après elles. Ce plateau présente des espaces vides sur lesquels on a mis des porte-couteaux contenant des couteaux de forme convenable. Le plateau horizontal est mû par un axe vertical passant par son centre avec une vitesse de 100 à 120 tours, s'il a $1^m,50$ de diamètre, et de 90 tours s'il a 2 mètres (en *Autriche*).

Il y a trois espèces de couteaux :

Les couteaux *Naprawil* font des sections rectangulaires;

Les couteaux *Goller* font des sections triangulaires;

Les couteaux *faîtières*, qui sont le résultat de la combinaison des deux autres.

Pour avoir des cossettes plus ou moins épaisses, on fait varier l'angle d'inclinaison du couteau et la quantité de fer qui dépasse le plan des porte-couteaux.

L'affûtage des couteaux se fait au moyen de *fraises*, sortes de disques d'acier très durs, tournant vite et dont la circonférence est taillée en lime.

Si le couteau est en acier dur, on peut l'affûter tout de suite ; s'il est en acier trempé, il faut le détremper, l'affûter, puis le retremper ensuite.

On a fait d'autres porte-couteaux (Fontaine en France, Rassmus en Allemagne, etc.), mais le précédent est le plus employé.

Dans une batterie de diffusion, les cylindres ont de 1 à 6 mètres cubes de capacité. En France, leur volume est 3 à 4 mètres cubes. La hauteur est double du diamètre.

La partie supérieure est garnie d'une collerette fermée par une porte qui s'applique dessus et se déplace horizontalement autour d'un tourillon. C'est par là qu'on introduit les cossettes fraîches.

L'ouverture a 60 à 80 centimètres de diamètre.

Dans le fond se trouve l'ouverture de vidange. Sa porte est équilibrée par un contrepoids, car elle est très lourde. Quelquefois, elle est inclinée. On la rend étanche en la garnissant d'un boudin de caoutchouc. Pour les grandes portes, le caoutchouc est creux et on injecte à son intérieur de l'eau qui fait serrage.

Les batteries sont en ligne ou circulaires. Si elles sont en ligne, les cossettes tombent dans un canal parallèle à l'axe de la batterie et cheminent sous l'action d'une hélice qui vient les entraîner; si elles sont circulaires, elles tombent dans une cuvette.

Pour emplir les batteries en ligne, on emplit des bennes sous le coupe-racines et on les envoie sur un petit chemin de fer aérien; on les vide par le dessous dans les diffuseurs. On peut aussi faire tomber les cossettes sur une courroie de gutta-percha qui circule horizontalement le long de la batterie au fond d'une nochère dont les portes latérales peuvent s'ouvrir au niveau et vis-à-vis des diffuseurs à remplir.

Pour les batteries circulaires, c'est différent. Un entonnoir est placé sous le coupe-racines et il se termine par une nochère qui vise successivement l'orifice de chaque diffuseur à mesure que l'entonnoir qui la porte tourne autour de son axe vertical; tout ce système est à un étage supérieur à celui des diffuseurs.

Le calorisateur est un faisceau tubulaire dans lequel passe le jus entre chaque diffuseur. Il s'y réchauffe parce que le faisceau est entouré de vapeur.

Les clefs des robinets ou mieux les volants des valves sont placés de telle manière qu'un chef de batterie et son aide puissent seuls mener toute la batterie circulaire.

Avec les *bennes* et les batteries en ligne, il faut trois ou quatre hommes en plus, mais on va plus vite à l'emplissage.

Les cossettes contiennent de l'eau d'endosmose ; elles sont mouillées et de plus gluantes à cause de leur cuisson, ayant été portées à 75-80° dans les diffuseurs. Donc elles sont difficiles à presser. Cependant, si on ne les pressait pas elles seraient impropres à la nutrition des animaux.

On prend la presse de Kluzemann formée d'un cylindre troué sur sa face latérale et d'un cône métallique portant des bras qui accrochent la cossette placée entre le cylindre et le cône qui tournent autour du même axe.

*Bergreen* a modifié l'appareil en y introduisant deux hélices animées de vitesses diverses, et en s'arrangeant pour que le cône lui-même soit filtrant.

Dans une autre disposition deux cylindres forment des plateaux à surface filtrante : leurs axes sont inclinés, la cossette est de plus en plus serrée entre eux (Selwig et Lange).

Les cossettes sont amenées aux presses par des chaînes à godets percés qui laissent déjà passer de l'eau qui s'écoule ainsi.

Les cossettes pressées sont jetées dans des voitures où elles tombent en passant à travers une trappe.

On conserve les cossettes sèches en silos. Elles y fermentent. Il s'y forme de l'acide lactique qui leur donne un goût aigrelet qui plaît aux bêtes. On y ajoute de la paille ou du foin haché.

Le jus de betterave coloré en violet est louche. C'est le *jus cru*. Si on l'évapore, il prend l'aspect de confitures à cause des matières pectiques qui, d'ailleurs, donnent aux confitures de fruit leur aspect.

On doit donc déféquer le jus. Pour cela on a pris de la chaux qui coagule ces substances à froid. Si on chauffait on aurait une écume à la surface (chapeau), un coagulum au fond, et un jus limpide.

Ensuite, on a voulu remplacer la chaux par l'acide sulfurique, mais il détruisait quelquefois le sucre. Alors Mathieu de Dombasle, Chaptal, Dubrunfaut (vers 1825) ont employé la chaux d'abord, puis l'acide sulfurique pour saturer l'excès de chaux (jusqu'en 1849). Rousseau déféquait à la chaux, puis saturait l'excès de chaux dans le jus filtré par l'acide carbonique.

Le procédé de Rousseau à l'acide carbonique, dont l'idée était due à Kuhlmann (1838), valait mieux que celui de Dubrunfaut à l'acide sulfurique, parce que le carbonate de chaux est moins soluble que le sulfate dans les solutions de sucre et qu'il économisait le noir animal.

En 1859, Périer et Possoz avec la maison Cail imaginèrent le procédé de double carbonatation (qu'on appelle en Autriche le procédé Jelinek).

Si l'on chauffait le jus *sans chaux*, l'albumine se précipiterait et pas les matières pectiques (qui en fermentant donnent deux acides gélatineux, les acides pectique et pectosique).

Si l'on mettait de la chaux sans chauffer, on précipiterait les matières pectiques, mais on ne précipiterait pas les matières albuminoïdes et on laisserait s'établir des fermentations.

Si on ajoutait de la *chaux* et qu'on chauffât à l'ébullition, on précipiterait les albumines et les matières pectiques, mais un excès de chaux donnerait un *louche* à cause du sucrate tribasique de chaux.

Alors, on emploie l'acide carbonique qui précipite la chaux du sucrate et laisse le sucre en solution ; mais il reste en solution du carbonate de chaux à l'état de sucro-carbonate de chaux, à moins que l'on prolonge suffisamment l'action de l'acide pour que, en chauffant, toute la chaux précipitée ne soit pas redissoute, si, toutefois, on ne met pas trop de gaz carbonique et que tout le sucre reste en dissolution.

Ajoutons que le carbonate de chaux en se précipitant forme, avec les matières colorantes, des laques qui sont insolubles.

La double carbonatation est une opération qui a pour but d'éviter la redissolution du carbonate de chaux dans l'excès de gaz carbonique. Pour cela on laisse un peu trop de chaux en solution, puis on filtre et on achève de faire arriver le gaz dans le jus filtré.

En somme cela revient à carbonater en deux fois (un jus qu'on laisserait trop alcalin par la chaux ne cuirait pas bien).

Le mode opératoire est celui-ci :

Le jus sortant de la presse ou du diffuseur est tout de suite chaulé dans un bac spécial portant un malaxeur. Il faut 1,5 à 3 p. 100 de chaux pure anhydre réduite en lait de chaux avec un peu d'eau.

On fait passer le gaz carbonique à température assez basse et on abat la mousse avec de la graisse. Puis, on chauffe avec un serpentin de vapeur ; le jus arrive à 75-80°. On continue à faire passer le gaz jusqu'à ce que, sur un essai, on voie que le précipité ne se rassemble pas trop lentement (ce qui prouverait l'insuffisance du gaz), ni trop vite (ce qui prouverait son excès) ; le jus d'ailleurs deviendrait brun.

On s'arrange ainsi pour laisser 1 à 2 millièmes de chaux dans le jus, puis on arrête.

Alors, on cesse de faire passer le gaz et on chauffe à 95°, puis on filtre au filtre-presse. On a le jus clair qui va passer à la seconde carbonatation.

Pour la faire, on ajoute 2 à 6 millièmes de chaux, on fait passer la gaz à saturation ; on chauffe à 100°, et l'opération est terminée.

Avec les jus de diffusion on peut aller plus vite, car le jus chaulé peut être carbonaté à 80° ; il faut mettre alors un excès de chaux et carbonater aussi en deux fois.

On a cherché à remplacer la chaux.

La *baryte* défèque mieux que la strontiane qui défèque mieux que la chaux. Mais ce traitement à la baryte est plus cher. On ne retire pas alors la baryte de son sulfate naturel, mais du carbonate naturel ; on met 1 kilogramme de carbonate de soude pour 100 kilogrammes de betteraves dans le diffuseur, puis 1 kilogramme de baryte cristallisée dissoute dans le jus sortant du diffuseur, et ensuite on ajoute la chaux comme avant.

Il paraît que cela a donné de bons résultats. On emploie aussi la baryte seulement pour la seconde carbonatation. La strontiane ne sert que pour le travail des mélasses.

Le matériel nécessaire au travail du jus se compose d'abord du bac mesureur pour le jus qui sort de la batterie. Il peut consister en une bassine que l'on emplit jusqu'à débordement, et on prend la densité du jus contenu avec un densimètre quelconque. En Belgique, l'impôt se paye sur la quantité et la

densité de ce jus tiré du diffuseur. Les mesures sont alors faites par l'employé de la régie.

En France, cette détermination sert seulement au directeur de l'usine pour contrôler la fabrication. Aussi Horsin-Déon, dont j'analyse ici l'important ouvrage, a imaginé un contrôleur-mesureur automatique de la diffusion, qui inscrit lui-même sur une feuille de papier la quantité de jus extraite, l'heure de l'extinction, le temps d'emplissage, de vidange, les arrêts, etc. On obtient ces résultats avec un flotteur relié à une aiguille qui effleure un tambour qui tourne avec une vitesse donnée.

Pour avoir un moyen de prendre la densité sans que l'ouvrier ait à la déterminer, on s'arrange pour que chaque fois que le bac mesureur est plein, un tube de volume déterminé s'emplisse automatiquement et qu'il se vide dans un *petit réservoir* chaque fois que le bac est vide. Le petit réservoir possède donc, au bout d'un temps donné, un échantillon moyen provenant d'un nombre $n$ de bacs. Son *volume* donne le nombre $n$, et on peut prendre la densité moyenne des liquides des $n$ bacs.

De là, on envoie le liquide dans un récipient spécial contenant un malaxeur. Puis une pompe le reprend et l'expédie dans le bac à carbonater.

On prend des bacs souvent carrés et toujours profonds, dont la hauteur est de 1 mètre de liquide.

Il faut détruire les mousses. Les corps gras encrassent. Les émousseurs sont des tuyaux percés de trous horizontaux et placés à la surface du liquide. On y envoie de la vapeur sous pression qui brise la mousse.

On a fait des émousseurs qui sont simplement formés d'arbres mus mécaniquement, garnis de palettes qui battent les mousses. Enfin, on rehausse de 2 ou 3 mètres tout simplement le bac à carbonater ; c'est le plus simple.

L'acide carbonique arrive par des tuyaux percés de trous et placés au fond du bac. La vapeur d'eau échauffante circule dans un serpentin placé à l'intérieur du bac et le long de sa surface verticale. Le robinet de vidange est tout en bas de la partie la plus inclinée du fond. Le liquide va dans un bac décanteur d'où il est envoyé par une pompe aux filtres-presses.

Les bacs de seconde carbonatation sont comme les premiers, mais sans émousseurs. Dans la carbonatation continue il faut ordinairement beaucoup de bacs à carbonatation dont deux restent inactifs, la plupart du temps : celui de vidange et celui de charge. Si l'on fait des appareils dans lesquels le jus circule dans un sens et le gaz carbonique dans le sens inverse, on n'a pas de bons résultats. Horsin-Déon les faisait cheminer ensemble dans une série de chambres rectangulaires, d'abord larges puis étroites, et démontables séparément. L'ensemble était très semblable à un filtre-presse. Il a obtenu de bons résultats. Le nettoyage est facile. C'est la carbonatation continue sous sa forme pratique.

## Fabrication du gaz carbonique et de la chaux. — Filtration des jus sucrés.

C'est le modèle des fours à chaux coulants de très grandes dimensions qui est employé. Donc, on les charge par le haut et on les décharge par le bas sans arrêter le four.

On peut chauffer par un foyer au coke ou au bois permanent. On peut charger le charbon et le calcaire ensemble.

Il faut éviter le soufre dans le coke qui doit être lavé. Le calcaire ne doit pas contenir d'argile ni de magnésie et être bien compact.

Il faut 100 kilogrammes de coke pour 1 000 kilogrammes de calcaire environ. Le sommet du four est fermé par un cône à déversement. On pompe les gaz qui sortent par une ouverture supérieure et latérale. Cela permet aussi de régler le tirage. Théoriquement on aurait 44 p. 100 d'acide carbonique dans le gaz sortant. Pratiquement on a 20 à 35 p. 100.

Entre le four et la pompe, on interpose un appareil laveur formé d'un cylindre vertical ayant des cloisons horizontales perforées. Le gaz circule de bas en haut et rencontre un courant d'eau en sens inverse. Avant le laveur se trouve une caisse à poussière.

Je ne parle pas de la pompe dont le modèle est quelconque. La chaux est extraite du four par le dessous ou par le côté. Elle ne doit pas être assez chaude pour être rouge. On l'éteint dans des bacs carrés dans lesquels on l'a emportée. Puis, on verse le tout dans des malaxeurs, bacs cylindriques où tourne un axe vertical muni d'un râteau et de chaînes pendantes. Ainsi est préparé le lait de chaux qui doit marquer 25° Baumé, ce qui correspond à 25 p. 100 environ de chaux.

On se sert du filtre-presse pour recueillir les précipités de défécation et de carbonatation et du monte-jus pour envoyer sous pression les liquides à filtrer dans le filtre-presse.

Les tourteaux sont toujours mouillés et le liquide qu'ils contiennent retient du sucre.

On peut alors faire passer de l'eau pure qui rince les tourteaux jusqu à ce que l'eau qui sort ne marque que 1° Baumé. Ces eaux de rinçage sont envoyées à la seconde carbonatation ou servent seulement à éteindre la chaux pour faire le lait de chaux.

On peut aussi employer le malaxage, qui consiste à retirer les tourteaux du filtre, à les malaxer dans un réservoir où tourne un malaxeur avec de l'eau et à renvoyer le tout au filtre-presse. On préfère le premier procédé, plus simple. Les boues des filtres-presses, improprement appelées les écumes de sucrerie, servent d'amendement pour les terrains argileux. Elles contiennent 3 à 4 p. 100 d'azote, 4 à 5 p. 100 de phosphates et 8 à 10 p. 100 de matières organiques.

On les conserve en tas obtenus en faisant culbuter du haut d'une estacade les wagonnets dans lesquels on a mis ces tourteaux détachés du filtre-presse.

Ces matières subissent spontanément la fermentation butyrique.

Les jus ne sont pas absolument limpides et incolores. Vers 1800, on vit que le charbon décolore les liquides chargés de couleur organique. En 1811, Figuier observa que le noir animal est encore meilleur. En 1812, Derosne appliqua ce dernier à la sucrerie et à la raffinerie (voir fig. 30).

Payen et Dumont remplacèrent l'ébullition des jus avec le noir en présence d'un coagulant albumineux et filtration à travers des toiles, par le passage dans un cylindre de 4 à 6 mètres de haut plein de noir en petits morceaux. Cela donnait de bons résultats. Le noir en morceaux peut être revivifié par calcination dans un four.

Le noir retient bien les substances minérales, surtout la chaux. Il retient peu le sucre. Son emploi fut une révolution en sucrerie. Avec la double carbonatation, le noir a un rôle moins important; puis, les filtres mécaniques se sont perfectionnés et, actuellement, il ne sert plus qu'en raffinerie pour faire des clairces tout à fait blanches.

On peut fabriquer le noir d'os en calcinant les os dans des pots placés dans un grand four, puis en broyant les os calcinés. On peut aussi distiller des os. On recueille des sels d'ammoniaque, ce qui diminue le prix de fabrication. On peut prendre des filtres à noir de deux espèces : les *filtres ouverts* et les *filtres fermés*.

Les seconds sont plus petits et fonctionnent sous pression. Ce sont les seuls employés aujourd'hui.

Tous sont formés, de bas en haut, par une plaque de tôle perforée, puis une toile, ensuite le noir, enfin une plaque de tôle. Le jus circule de haut en bas.

La revivification du noir comprend deux opérations : 1° transformation chimique; 2° calcination en vase clos. La première se fait par l'eau et l'acide chlorhydrique dans des cuves en bois ou en maçonnerie.

L'acide carbonique se dégage et la chaux se dissout (car les impuretés sont du carbonate de chaux, des sels organiques de chaux, des matières azotées et non azotées et des sels). Si l'acide chlorhydrique est trop cher (Russie), on laisse le tout pourrir dans l'eau; dans ce cas on a laissé plus de sucre fixé sur le noir. Les fermentations donnent du gaz carbonique qui dissout le carbonate de chaux. L'odeur dégagée est fort désagréable. Ensuite, on lave à grande eau dans un laveur formé d'un cylindre dans lequel le noir est poussé par une hélice et où il rencontre de l'eau allant en sens inverse du sien.

La poudre de noir trop fine est vendue comme engrais. Le noir est lavé à la vapeur dans des cylindres sous pression; puis, il est envoyé aux fours à noir qui sont des cornues de fonte disposées sur deux rangs dans un fourneau.

On sèche d'abord le noir sur le toit des fourneaux, puis on met le noir sec dans les cornues dont la face inférieure s'ouvre par un tiroir ou clapet. Le noir tombe dans des brouettes.

On a d'abord remplacé le noir par le sable, ce qui a donné de mauvais résultats. Puis, sont arrivées les poches Puvrez (1884-85), formées d'un long boyau d'étoffe spéciale croisée, fermé à une extrémité et mis en communication par l'autre bout avec une douille par laquelle arrive le jus. Le jus filtre sur toute la longueur du boyau qui est posé sur un grillage au fond d'une nochère.

Les résultats ont été très satisfaisants. Meilleurs furent les filtres Danek construits par la maison Breitfeld-Danek de Prague (1887) et imaginés par Prokche. Ils consistent en poches traversées de l'extérieur à l'intérieur par le liquide qui sort par une tubulure en rapport avec l'intérieur des sacs.

L'ensemble des sacs est contenu dans une caisse en tôle de 1 mètre cube de capacité; la pression est de 2 à 3 mètres de liquide.

Le dépôt se fait donc à l'extérieur des sacs, et est plus facile à enlever.

Des modifications du précédent sont les filtres de Philippe et de Kozalowski. Dans tous, chaque cadre représente 1 mètre carré de surface filtrante.

## Évaporation et cuite des jus.

Pendant longtemps, on évaporait les jus sucrés dans des grandes bassines chauffées à feu nu; il fallait 400 kilogrammes de charbon pour 100 kilogrammes de betteraves traitées.

En 1828, Moulfarine et Pecqueur évaporèrent avec un serpentin de vapeur circulant dans le fond des bassins. En Angleterre, on savait évaporer dans le vide depuis 1800 (machine d'Howard). En France, on craignait les explosions. Cependant, vers 1840, apparut la machine Derosne qui ne dépensait que 250 kilogrammmes de charbon pour 1000 kilogrammes de betterave.

Vers 1852 les appareils Rillieux à effets multiples diminuèrent de 250 kilogrammes à 100 kilogrammes la consommation du charbon.

Rillieux, d'origine française, né en Amérique, ne put faire adopter son invention nulle part en 1830. Vers 1845, un Américain consentit à faire un essai, et un Allemand de la Louisiane communiqua, sans l'assentiment de l'auteur, ses plans à M. Tischbein de Magdebourg qui n'en fit rien de bon, mais qui les vendit à la maison Cail qui n'en tira d'abord qu'un médiocre parti (1878). Alors Rillieux vint en France (1882) et fit de ces appareils ce qu'ils sont aujourd'hui.

On peut dire, en négligeant des termes secondaires, que pour fournir à $n$ kilogrammes d'eau à 100° la chaleur nécessaire à la vaporiser il faut fournir $n.537$ calories. On peut les lui fournir par la condensation de $n$ kilogrammes de vapeur d'eau à 100° passant de l'état de vapeur à celui d'eau, puisque cela ferait $n.537$ calories aussi.

Donc, si on laisse de côté des termes secondaires, on peut dire qu'il faut, à l'air libre, condenser 1 kilogramme de vapeur pour évaporer 1 kilogramme d'eau des jus à 100°, à peu près.

L'intérêt d'évaporer sous pression réduite et par suite de ne pas élever trop la température des jus réside dans le fait qu'ils se caramélisent d'autant moins qu'ils sont moins chauffés.

Nous ne parlerons pas de l'appareil primitif d'Howard, dans lequel la condensation des vapeurs était produite par une pluie d'eau froide qui rencontrait les vapeurs émises par le jus et en provoquait la condensation. Les gaz contenus dans les vapeurs et dans l'eau injectée étaient enlevés continuellement par une pompe à air. Nous passerons tout de suite aux appareils à effets multiples dans le vide.

**Appareils d'évaporation à effets multiples dans le vide.** — Pour les comprendre rappelons ce qu'étaient les appareils de Pecqueur (1829) pour l'évaporation des solutions de produits chimiques :

Un foyer chauffe un générateur à haute pression contenant le liquide à évaporer. La vapeur qui s'en échappe échauffe un second générateur à pression moindre contenant du liquide à évaporer. La vapeur de ce second générateur s'échappe dans un appareil (serpentin, etc.) de manière à pouvoir en échauffer un troisième à pression moindre encore, etc., le dernier étant un appareil à évaporation à l'air libre.

Si au lieu que le dernier soit en communication avec l'air sous la pression de 760 millimètres et que les précédents soient maintenus sous une pression $H > 760^{o}$, le dernier est tel que la pression y soit $H < 760^{o}$, l'eau contenue dans le premier pourrait bouillir à 760 millimètres seulement ou sous une pression très peu supérieure; c'est à peu près ce qu'a fait Rillieux.

Alors si 1 kilogramme de charbon produisait 5 kilogrammes de vapeur dans le premier générateur, la condensation de ces 5 kilogrammes sur la surface de chauffe du deuxième générateur évaporait à peu près 5 kilogrammes d'eau du contenu de ce deuxième générateur, de telle sorte que ce 1 kilogramme de charbon avait évaporé (à peu près) 5 kilogrammes de vapeur, multipliés par le nombre des générateurs. D'où il résultait une économie énorme.

En sucrerie, il faut évaporer 80 p. 100 du jus pour avoir le sirop et évaporer 50 p. 100 du sirop pour avoir une masse cristallisable. Il faut donc une grande surface de chauffe. Rillieux prit la forme des chaudières tubulaires de locomotives pour son triple-effet. Le jus était dans la chaudière, la vapeur circulait dans les tubes ; de la vapeur arrivait dans les tubes de la première et faisait bouillir le jus qu'elle contenait. La vapeur sortant du dôme de la troisième se rendait au condenseur et à la pompe à air qui enlevait l'air. L'eau s'écoulait dans le condenseur.

Rillieux mit des regards sur la paroi des chaudières et les ferma par des glaces pour que l'on puisse surveiller. Il se servait de la vapeur qui s'échappe de la pompe à air pour échauffer la première caisse de son triple-effet (voir fig. 55).

Il changea aussi le cuivre pour la fonte et le fer dans les appareils d'évaporation, ce qui réalisa une économie. Depuis cinquante ans, on n'a pas fait de modifications sérieuses à cet appareil.

La chaudière qui sert à la cuite, opération qui se fait avant l'évaporation et dans un appareil spécial, était chauffée par de la vapeur prélevée sur le premier corps de manière que le premier corps chauffait en même temps le second corps et la cuite.

Examinons de près le fonctionnement de ces appareils :

Si la vapeur qui sert à chauffer la première chaudière du triple-effet est à $112^{o}$ par exemple et que la diminution de pression dans la troisième chaudière soit telle que la température d'ébullition du jus y soit de $60^{o}$, la chute totale de température de l'appareil est de $112^{o} - 60^{o} = 52^{o}$, différence qu'on a intérêt à accroître le plus possible pour activer l'ébullition. Dans la pratique, ces températures extrêmes sont de $112^{o}$ (qu'on ne peut accroître au delà de $118^{o}$ sans trop noircir les jus) et $50^{o}$ (température qu'on doit diminuer encore s'il est possible). Donc on obtient $60^{o}$ à $70^{o}$ de chute au plus.

Le calcul montre que la surface de chauffe du double-effet doit être double de la surface de chauffe du simple-effet, avec la même chute de température, et que par conséquent le double-effet sera fait de deux caisses égales ayant chacune la même surface que celle d'un simple-effet travaillant dans les mêmes conditions. De même pour le triple-effet qui sera formé de trois caisses égales, et pour le quadruple-effet qui en aurait quatre.

Donc, en multipliant les effets, on n'augmente pas le pouvoir évaporatoire,

mais on diminue la quantité de vapeur employée pour chauffer l'appareil. D'où il résulte une économie.

Ainsi, s'il faut fournir une quantité $m$ kilogrammes de vapeur dans le simple-effet, il faudra fournir $\frac{m}{2}$ dans le double-effet, $\frac{m}{3}$ dans le triple-effet, $\frac{m}{4}$ dans le quadruple.

Mais les différences et l'économie vont en diminuant entre ces divers appareils.

Elles sont : $m - \frac{m}{2} > \frac{m}{2} - \frac{m}{3} > \frac{m}{3} - \frac{m}{4}$, etc.

Soit $\frac{m}{2}$, soit $\frac{m}{6}$, soit $\frac{m}{12}$, soit $\frac{m}{20}$.

Et si l'économie diminue, elle peut n'être plus compensée par l'augmentation des dimensions du terrain et le prix de matériel. En pratique, il ne faut pas dépasser le quadruple-effet.

Nous avons supposé que les *chutes* étaient égales entre chaque caisse. Or, en fait, c'est faux, car dans un triple-effet, à chaudières égales, les chutes sont respectivement entre chacun des corps de 9°, 12° et 18°. Cela tient à ce que la pression étant différente dans chaque caisse, le même poids de vapeur y occupe un volume différent qui va grandissant du premier au dernier, à mesure donc que la pression va en décroissant. Si ce volume augmente il faudra, pour condenser dans le même temps la même quantité de vapeur, une chute de température plus grande. Or, il est nécessaire que chacune des caisses condense la même quantité de vapeur, et l'inégalité de ces chutes entre les divers corps est expliquée ainsi (explication due à Horsin-Déon). En tenant compte de toutes les données du problème et même de ce fait que les incrustations des sels calcaires se font d'autant plus que le jus est plus concentré, on arrive à conclure qu'il y a intérêt à ce que les trois caisses soient égales et les chutes de température croissantes. Il reste à décrire l'appareil en lui-même.

Le *triple-effet vertical français* est dû à la maison Cail. Il est formé de trois caisses cylindriques.

Chaque caisse est formée de deux tronçons placés l'un au-dessus de l'autre et réunis par des joints étanches au moyen de brides et de boulons.

Le tronçon du bas contient la surface tubulaire. Il porte en haut et en bas deux plaques tubulaires percées de trous de 50 millimètres se correspondant suivant la verticale.

Le tronçon supérieur s'appelle la *calandre* ; elle est surmontée d'un dôme avec son ouverture pour l'échappement des vapeurs. Il y a dans la calandre trois lunettes pour voir ce qui s'y passe (vis-à-vis est une autre lunette ronde pour l'entrée de la lumière).

En bas de la calandre est posé un robinet dit *à beurre* qui sert à introduire la graisse nécessaire à faire abattre les mousses, si elles se produisent.

Il y a encore un robinet pour le départ des gaz ammoniacaux, un pour introduire le jus et un pour l'introduction de la vapeur nécessaire pour nettoyer l'appareil.

La dernière caisse est celle où se trouve le sirop. Il faut en surveiller la densité au moyen d'un petit appareil annexé et communiquant avec la caisse

par deux robinets (un en haut pour que l'équilibre de pression se fasse entre cet appareil et la caisse, et un en bas afin qu'un peu du jus vienne dans l'appareil), puis on ferme les deux robinets, on laisse l'air rentrer dans ce tube annexe qui s'appelle l'*éprouvette* et on prélève le sirop dont on prend la densité.

Le vase de sûreté a pour but d'arrêter les vésicules de liquide sucré entraîné avec les vapeurs de l'évaporation de ce liquide. Autrement, ces vapeurs sucrées donnent après condensation finale des eaux sucrées. Comme elles servent d'alimentation aux générateurs, elles les encrassent.

Le *ralentisseur* consiste dans un tuyau de plus gros diamètre dans lequel débouche le tuyau de vapeur de dégagement de la calandre. La vapeur se ralentit en trouvant un volume plus grand; cela détruit les vésicules et fait déposer le sucre. Ce ralentisseur peut être un simple gros tube placé en haut de la chaudière et verticalement ou bien verticalement mais sur le côté Il est quelquefois muni d'une cloison qui brise la vapeur.

Les vapeurs du troisième corps s'en vont au *condenseur* et les gaz dégagés sont entraînés par la pompe à air.

Le condenseur consiste en un cylindre vertical dans lequel un tube percé de trous injecte de l'eau froide qui condense la vapeur.

Une tubulure latérale placée au bas de ce cylindre le relie à la pompe à air.

La pompe à air doit simplement être grande. Souvent, pour éviter que l'eau aille en vapeur insuffisamment condensée jusque dans la pompe à air, on fait passer la vapeur dans une chambre munie de cloisons en chicanes et plongeant par sa partie inférieure, constituée par un tube barométrique de plus de 10 mètres de haut, dans une cuve à eau.

Les eaux du deuxième et du troisième corps sont chargées d'ammoniaque qui se produit par l'ébullition des jus. Aussi, a-t-on ménagé, sous la plaque tubulaire supérieure de chaque espace intertubulaire de chaque caisse, des tuyaux verticaux par lesquels l'air et l'ammoniac gazeux s'en vont (avec un peu de vapeur d'eau). On évite l'action corrosive du gaz ammoniac en présence de l'air sur le cuivre, par ce moyen.

On a établi aussi entre chaque caisse des pompes à air dites pompes ammoniacales qui enlèvent l'ammoniaque, l'air et les gaz produits dans chaque caisse, ce qui permet d'y maintenir un vide suffisant. Rillieux avait fait quelque chose d'analogue en Amérique avant de venir en 1882, avec ce qu'il appelait des boîtes de retour, sortes de boîtes qui recevaient les eaux condensées et les *gaz*. Ces gaz surmontaient le liquide dans ces boîtes. Ils étaient alors enlevés par une pompe.

Le jus de la première caisse y est amené au moyen d'une pompe qui l'y refoule. La seconde caisse aspire directement le jus au bas de la première caisse, et la troisième au bas de la seconde.

Le sirop est extrait du dernier corps au moyen d'une pompe.

On trouve souvent intérêt à filtrer les sirops entre la deuxième et la troisième caisse; cela se fait dans des filtres mécaniques clos, ce qui réduit de beaucoup les incrustations dans la troisième caisse. C'est le filtre Philippe qu'on emploie souvent à cet usage.

En 1869 M. Horsin-Déon a construit chez Cail un nonuple-effet qui aurait

bien marché si on avait connu ce que Rillieux a fait connaître depuis. On n'a pas intérêt, en général, à aller plus loin que le triple-effet, à moins que l'on utilise le nouveau système Rillieux qui est fondé sur l'utilisation de la vapeur produite dans le premier et dans le second corps non seulement à fournir la chaleur aux corps suivants (il s'agit d'un quadruple-effet), mais encore aux appareils de l'usine qui ont besoin de vapeur. Ainsi, le premier corps qui produit de la vapeur à 106°-108° servira à chauffer les appareils où l'on a besoin d'atteindre 100°, comme ceux de la deuxième carbonatation, de la cuite, des sirops, etc.

La seconde caisse qui fournit de la vapeur à 100° chauffera les appareils qui ont besoin d'être portés à 90° environ au moins (première carbonatation, calorisateurs de diffusion, etc.).

On arrive alors, en donnant des dimensions plus grandes à la première caisse et à la seconde, à faire 30 p. 100 d'économie de calorique en prenant ce quadruple-effet Rillieux, dit « *quadruple-effet avec chauffage à effets multiples* ».

Il réussit très bien en Autriche où il a été bien installé. Mais il faut faire certaines modifications aux appareils de chauffage alimentés par le quadruple-effet.

Ainsi, le calorisateur du diffuseur doit être tubulaire et avoir une surface de chauffe double de celle qu'il a ordinairement.

Les jus, avant d'entrer dans l'appareil à quadruple effet, sont réchauffés encore à 100° dans des réchauffeurs alimentés par le premier corps.

La cuite reçoit la moitié de la vapeur qui lui est nécessaire du premier corps, l'autre moitié du second et sa surface de chauffe est calculée en conséquence.

Les premiers appareils Rillieux étaient horizontaux. Il en est de même de ceux construits aujourd'hui en Autriche, seulement on a modifié le Rillieux cylindrique en lui donnant un fond plat (en forme de malle, ou en forme de cercueil). L'espace où se trouve le jus est près du fond et on a réservé plus d'espace pour la vapeur.

La manière de fixer les tubes est très bonne; on les passe dans les trous trop larges de plaques tubulaires par série de huit; on leur met une collerette à chacun en caoutchouc vulcanisé et on les serre avec une chape qui prend les huit tubes à la fois; on exécute la manœuvre inverse pour les retirer. Cela est vite exécuté, mais il faut remplacer le caoutchouc chaque fois. C'est cher.

On a imaginé aussi des appareils dits « à ruissellement ».

En effet, il faut pour évaporer vite que les jus circulent en couche mince sur la surface des tubes et ne les emplissent pas, car lorsqu'ils sont pleins il est difficile à la vapeur d'en sortir facilement. De plus, le centre d'un tube plein de jus ne s'évapore pas. Alors on construit des appareils de ruissellement dans lesquels les jus sont coulés en couche mince le long de la surface intérieure des tubes.

C'est Lillie et Yaryan en Amérique qui ont fait cette modification. Le succès pratique est encore douteux.

**Chaudières à cuire.** — Ces chaudières, analogues à la chaudière d'un triple-effet, s'appellent *vacuum* en Amérique, en Russie et en Autriche. Le jus y est

introduit à 25°-30° Baumé parce qu'il a perdu dans le triple-effet 80 à 85 p. 100 de son eau.

A la partie basse de la chaudière se trouve une porte de 60 à 80 centimètres fermée par un couvercle glissant horizontalement autour d'un axe vertical. C'est par là que se fait la vidange.

L'appareil porte des lunettes allongées pour voir à l'intérieur, un robinet à *beurre*, un robinet à casser le vide (rentrée d'air) qu'on ouvre avant de vider la chaudière. Une sonde permet à l'ouvrier de prélever un échantillon du sirop; on examine la viscosité de ce sirop en le prenant entre deux doigts (filet, crochet léger, crochet fort).

Avec les chaudières actuelles qui sont closes et travaillent dans le vide, on fait la *cuite en grains*.

Pour cela il faut alimenter le sirop présentant la viscosité obtenue lorsqu'il est dit *cuit au filet* par un sirop plus léger; alors, de très petits cristaux se forment. Si on alimente avec un sirop ordinaire, on a de gros cristaux; c'est la *cuite en grains*.

Quand la chaudière est pleine de grains de sucre mouillés par peu de liquide (qui est la mélasse), on a ce qu'on appelle la *masse cuite* que l'on serre autant que possible. Elle ne contient plus que 5 à 6 p. 100 d'eau. Alors on *casse le vide* et on laisse tomber la masse contenue dans la chaudière dans des bacs plats mis dessous et faciles à vider. Avec la chaudière à cuire Rillieux horizontale, on a eu des difficultés pour obtenir une vidange rapide.

M. *Lexa* a établi en Autriche une chaudière à cuire horizontale dont le fond est formé de deux volets qui peuvent glisser horizontalement et laisser ce fond béant, ce qui est excellent. Alors, la chaudière horizontale a donné même de meilleurs résultats que la verticale ordinaire. La masse est moins colorée.

**Bacs d'attente et refroidisseurs Bocquin-Lepchinsky.** — On aurait des cristaux plus blancs si on séparait à chaud les cristaux de la mélasse; mais on perdrait du sucre. Donc, on laisse refroidir dans des grands bacs plats, ou mieux dans les petits bacs de Schutzenback (chaque bac contient 100 kilogrammes de matière) ou dans le refroidisseur Bocquin-Lepchinsky qui est assez volumineux pour recevoir toute la masse cuite et qui est refroidi par un courant d'eau froide circulant dans une double enveloppe. Il est muni d'un agitateur qui tourne lentement. Ainsi, au lieu que tout se prenne en masse, les cristaux restent détachés et se nourrissent mieux.

C'est le même système qui a été breveté depuis par un Allemand sous le nom de cristallisation en mouvement. C'est encore une question qui n'est pas tranchée de savoir si cette méthode doit être adoptée partout.

## Turbinage.

La masse cuite passe à la turbine qui a pour but d'en séparer les cristaux.

La turbine tourne à la vitesse de 400 à 600 tours à la minute. La masse est projetée par la force centrifuge vers la surface intérieure du cylindre, qui est formée d'une toile métallique. Les cristaux restent sur la toile, la mélasse traverse. On *claircit* les cristaux par le passage d'eau ou de sirop,

ou de vapeur, ou d'air humide, et on a ainsi du sucre blanc en grains.

Les turbines françaises (Cail) sont mises en mouvement par un cône de friction ; les arbres des turbines américaines (genre Fesca) sont mus par le dessous au moyen de courroies.

La turbine Feston américaine sert pour le sucre de canne fabriqué par les nègres ; elle est organisée de manière que le sucre puisse être recueilli sur le fond sans que les ouvriers y touchent.

On a inventé une turbine continue (système Szczeniowski et Piatkowsky) qui consiste en un cône creux, dans le fond duquel on verse la masse cuite. Le cône tourne, le sucre grimpe le long du cône et se déverse en haut ; la mélasse coule en bas. Les résultats s'améliorent chaque jour.

Pour porter la masse cuite dans les paniers des turbines, on la met d'abord dans un bac plat, d'où les ouvriers la prennent à la pelle et l'envoient dans un malaxeur qui reçoit de la mélasse, ce qui rend la masse plus fluide, le tout étant remué par une hélice, afin que l'ensemble soit homogène. De là, la masse va dans des bacs jaugeurs dont les portes d'ouverture et de départ sont manœuvrées automatiquement et qui versent dans les turbines juste ce qu'elles peuvent contenir.

Au lieu de bacs jaugeurs, on peut prendre des wagonnets s'ouvrant par le fond. Cela se fait surtout dans les usines qui se servent des turbines Fesca. C'est commode.

On met la turbine en marche avec la main d'abord, puis on embraie la courroie de mise en marche, ou bien on rapproche les cônes de friction et on fait tourner. Si on veut des sucres extra-blancs, on les claire avec de l'eau ou avec de la vapeur qui sèche bien les cristaux lorsque, la vapeur agissant depuis quelques instants, les cristaux sont chauds.

Si on veut du sucre blanc ordinaire, on claire avec une solution de sucre moins pure, celle qui coule, par exemple, dans le clairçage à la vapeur. On finit à la vapeur.

Si on ne prend pas de vapeur, on a le sucre ordinaire. Si on ne se sert pas de claire du tout, on a des sucres bruns contenant de la mélasse.

Comme la vapeur dissout pas mal de sucre, on la remplace quelquefois en partie par un courant d'air.

Puis, on jette le sucre dans un appareil à godets ou dans des sacs pour le transporter dans un magasin de séchage. Là, on le met à terre, on le râtisse, ou bien on le jette chaud dans un cylindre tournant traversé par un courant d'air ; cela sèche bien. On mélange alors les sucres, on tamise pour retenir les rognons. On met en sacs, on expédie, ou on laisse en magasin.

La mélasse passe de la turbine à l'égout. Elle constitue l'*égout de premier jet*, le sucre étant le *sucre de premier jet*.

L'égout de premier jet est soumis à une nouvelle cuite. Lorsque la concentration est suffisante, le liquide est mis à cristalliser à 40°, puis la masse est turbinée et donne du *sucre de deuxième jet* et un *égout* de deuxième jet, qu'on traite comme le précédent pour avoir les troisièmes jets.

Les sucres de deuxième jet sont déjà jaunes.

Les bacs de cristallisation des deuxième et troisième jets sont mis dans des bâtiments appelés des *emplis* et sont chauffés à 40° (le calorifère extérieur

est le chauffage le plus pratique, si on opère après la période de la fabrication, autrement, il vaut mieux chauffer à la vapeur provenant des appareils d'évaporation).

Dans le magasin à sucre, on pèse et plombe les sacs par les soins de la régie, et on y garde les sacs ou on les envoie en entrepôt, à moins que les conditions soient trop onéreuses. Il n'y a que les sucres de troisième jet que l'on garde en magasin plus longtemps à cause de leur fabrication plus tardive.

Les mélasses renferment encore 50 p. 100 de sucre qui ne peut plus cristalliser. Si les mélasses représentent 3 p. 100 de la fabrication, c'est donc 1,5 p. 100 de sucre qui serait perdu, à moins qu'on ne parvienne à l'extraire.

On a précipité le sucre par l'alcool, qui dissout mieux les autres matières organiques.

On a précipité le sucre par la chaux, qui donne un sucrate tribasique qu'on lave à l'eau et à l'alcool.

On a (Dubrunfaut, Leplay, etc...) utilisé l'osmose, pour séparer le sucre des sels mélassigènes, qui s'opposent à sa cristallisation.

On a imaginé des procédés à la chaux plus récents, puis la cristallisation en mouvement, enfin le procédé Steffen.

**Osmose.** — L'osmose a été tuée par le fisc, d'après Horsin-Déon, malgré les efforts de Leplay, mais quelques fabriques ont encore leurs osmogènes. Nous la décrirons donc en deux mots.

Dubrunfaut avait observé, en effet, que si on met du côté d'une membrane dialysante de l'eau pure et de l'autre de la mélasse, il y a un courant qui s'établit de l'eau à la mélasse et un courant salin de la mélasse à l'eau. Le courant salin est d'abord riche en sels, et très peu en sucre, puis plus riche en sucre. Donc, en s'arrêtant à temps, on a une mélasse débarrassée de sels et assez riche en sucre, qui devient bonne à le déposer par cristallisation.

Les osmogènes sont formés de chambres séparées par des membranes dialysantes et on juxtapose un certain nombre de ces chambres.

La mélasse chemine dans un sens et l'eau en sens inverse. A la sortie de l'appareil, on prend la densité des mélasses et celle des eaux chargées de sels. On a déterminé d'abord par l'analyse quelles doivent être ces densités, et on règle la vitesse des courants de mélasse et d'eau pour les obtenir.

L'eau qui sort est dite l'*eau d'exosmose* ; elle contient un peu de sucre que l'on peut extraire en la redialysant. La mélasse qui sort de l'appareil est dite la *mélasse osmosée.*

L'eau d'exosmose finale, riche en sels, est vendue aux distillateurs, qui tâchent d'y faire fermenter le peu de sucre qu'elle contient : ce n'est pas une opération simple. Finalement, on retire les sels de ces mélasses pour fabriquer les sels de potasse.

L'osmose se fait à chaud, cela va plus vite. Leplay a modifié l'appareil en s'arrangeant pour que la mélasse dans un même compartiment ait la même densité en tous ses points.

**Séparation Steffen.** — Ce procédé coûte un peu cher, mais est bon. On traite à une température inférieure à 15° la mélasse par de la chaux de bonne

qualité. Il se précipite un sucrate insoluble, contenant plus de chaux que le sucrate tribasique; les impuretés restent dans le liquide. On filtre (au filtre-presse); on lave. Le sucrate monobasique se dissout. On carbonate alors le liquide.

On peut aussi employer ce sucrate tribasique comme de la chaux, dans la première et la deuxième carbonatation des jus sucrés. Alors, on n'a pas d'opération spéciale à faire; c'est du sucre qui rentre dans la fabrication. Il est même préférable de ne traiter que la quantité de mélasse qui peut donner ce sucrate basique bien exempt d'impuretés, sans quoi on introduit des corps étrangers dans le jus.

L'appareil, le mélangeur réfrigérant Olin, qui sert à traiter ainsi les mélasses, est analogue à un triple-effet. Dans l'espace annulaire (intertubulaire) circule de l'eau très froide. Un agitateur remue la mélasse et la chaux qui est broyée d'abord en petits morceaux, puis en poudre très fine, par des bluteries appropriées.

Un malaxeur remue la chaux avec la mélasse et un peu d'eau. On opère sur une masse de 3 000 litres de liquide environ.

On introduit la poudre de chaux par un tourniquet mesureur. On fait les additions de chaux successivement pour éviter l'élévation de la température.

Il faut faire pour la mise en pratique de ce procédé des analyses continuelles des mélasses.

**Autres procédés.** — Le *procédé Manoury* consiste à combiner la mélasse à la chaux sous la forme solide, grenue, pralinée et d'épuiser cette masse par l'alcool dans des éluteurs.

La chaux prise pour cela est d'abord éteinte, ce qui la rend pulvérulente. Chaque éluteur traite 8 000 kilogrammes. L'alcool y circule vingt heures avec les pralines mélasso-calciques. On prend 294 litres d'alcool à 40 p. 100 par 100 kilogrammes de mélasse.

On rectifie ensuite l'alcool. Le sucrate nettoyé par un jet de vapeur sert à la carbonatation. On perd 2 p. 100 d'alcool.

La Raffinerie parisienne et les raffineries d'Allemagne extraient encore le sucre de la mélasse par la strontiane.

Le sucrate de strontiane se fait plus facilement que celui de chaux et la strontiane abonde en Allemagne. C'est le procédé Scheibler qui est mis en usage. On mêle la strontiane à la mélasse dans un vase refroidi. On filtre. On délaie le tourteau de sucrate de strontiane dans l'eau et on carbonate. On revivifie la strontiane par calcination de son carbonate. Ce n'est pas excellent; de la strontiane et du sucre passent dans les eaux mères, il faut revivifier, etc.

On a voulu essayer de supprimer le traitement long des mélasses.

On a imaginé alors la *cristallisation en mouvement* qui ne change guère les habitudes, ou bien le nouveau procédé Steffen, qui change tout depuis la cuite en grains, mais qui donne tout le sucre extractible en sucre blanc, en supprimant les deuxième et troisième jets.

*Cristallisation en mouvement.* — Elle consiste à ajouter de la mélasse contenant du sucre à la masse cuite en grains, dans l'appareil déjà décrit de

Lepchinsky. Ainsi, plus de sucre se dépose. L'opération consiste à ajouter une solution sucrée (la mélasse d'une opération précédente) à une mélasse qui contient du sucre en voie de cristallisation.

On fait ainsi plusieurs jets. Dubrunfaut avait remarqué que 1 partie de sels empêchait de cristalliser 3ᵖ,75 de sucre. Donc, cela revient à avoir observé que lorsqu'un sirop est agité en présence de cristaux de sucre pendant son refroidissement, le rapport $\frac{3,75}{1}$ est réduit.

Dans le *nouveau procédé Steffen*, on alimente la masse cuite avec des sirops de plus en plus pauvres, de même pureté que le sirop existant en présence du sucre, au moment de l'alimentation. C'est la *cuite méthodique* de Steffen. La cuite est ensuite déversée dans des bacs plats à double fond (ce double fond est fait d'une toile métallique). La mélasse tombe dans le double fond et est vendue aux distillateurs. On verse alors sur le sucre contenant de la mélasse interposée, des clairces de plus en plus riches en sucre. La deuxième clairce s'appauvrit en enlevant la mélasse interposée entre les cristaux; elle servira de première clairce pour une autre opération ; la troisième clairce devient la deuxième, etc. A la fin, on vide les wagonnets contenant le magma sucré, en les renversant dans une trémie dans laquelle un malaxeur remue la masse et la rend homogène.

Puis, le sucre tombe dans des turbines et est clairé par de la vapeur sèche (et finalement par de l'air chaud circulant dans un cylindre horizontal). Il faut y adjoindre la séparation Steffen, déjà décrite. Le procédé est excellent, mais coûteux ; il supprime les emplis et le travail des divers jets.

**Rendements.** — Les betteraves contiennent 14 à 15 p. 100 de sucre, très rarement 18 p. 100 en France. C'est dans ces conditions que le fermier et l'industriel peuvent vivre. A 10 p. 100 l'industriel ne peut plus exister. Au-dessus de 15 p. 100 c'est le fermier qui est en perte parce que la quantité de sucre à l'hectare diminue.

Dans une statistique de 1892 nous voyons que la proportion du sucre de premier jet peut être représentée par 6,70, celle du second jet par 1,72, celle de troisième jet de 0,26, et celle contenue dans la mélasse 0,36 p. 100. Ce sont des nombres relatifs qui ont pour but de montrer déjà combien le premier jet l'emportait sur les autres, car pour l'année 1882 on avait :

Premier jet = 5 ; 2ᵉ = 1,50 ; 3ᵉ = 0,50 ; sucre dans la mélasse = 1,5.

Jamais le rendement à l'usine ne donne tout le sucre trouvé à l'analyse dans la betterave.

## SUCRE DE CANNE

La canne à sucre est une graminée de grande dimension dont la sève contient 18 à 20 p. 100 de sucre ou seulement 15 p. 100 dans la Louisiane. Sa tête est feuillue, portant la fleur au moment de la maturation.

La canne porte à chaque nœud un œil capable de reproduire une nouvelle plante. C'est ainsi qu'on la reproduit, car notre canne riche en sucre ne porte

pas de fruit et ne peut pas être reproduite par graine. La canne sauvage se reproduit par graine, mais est peu sucrée. On cherche à régénérer la canne par semis d'espèces sauvages, mais cela n'est pas encore facile.

### Culture.

Puisqu'on reproduit la canne par boutures, on lui coupe sa tête feuillue, lorsqu'elle est mûre, et on se sert des nœuds qui restent sur cette partie de la plante comme bouture. Cela est mauvais, car les nœuds de tête ne donnent pas d'aussi belles pousses que ceux des parties plus mûres.

La bouture est mise en sillons profonds de 15 à 20 centimètres. On la pique à 45° dans le sol, puis on *recouvre de terre* meuble. On opère par un temps humide permettant une germination rapide.

Il faut un *terrain bien irrigué*. Les cannes poussent et donnent une forêt de 2 à 4 mètres de hauteur. Lorsqu'on a coupé la canne, la bouture reste en terre et procure pendant trois ans une bonne récolte. Il est donc avantageux de planter la première fois dans un terrain bien préparé; on en a pour trois ans. La canne pousse toute seule et n'a pas à lutter, comme la betterave, contre les législateurs (Horsin-Déon), mais elle est moins bien cultivée.

### Fabrication du sucre de canne.

**Extraction et travail du jus.** — On coupe la canne près du pied et on jette la tête (ou flèche) avec ses nœuds, cette partie étant moins riche. On laisse les feuilles qui restent sur le champ. On porte les tiges à l'usine où elles tiennent beaucoup de place. On les écrase sous des moulins à canne capables de briser leurs nœuds, ou bien on emploie le procédé moderne de la diffusion. Voyons d'abord le procédé des moulins à canne.

On avait d'abord des moulins faits de deux cylindres cannelés en bois qui pressaient les cannes et étaient mus par un manège à cheval.

Depuis, on a employé des cylindres en fonte qui extraient 75 à 80 p. 100 de sucre. Puis, on mouille les cannes et on les presse de nouveau. On finit par avoir dans les deux opérations 90 p. 100 de sucre. On se sert de trois cylindres horizontaux; les deux du bas sont éloignés de 20 à 30 centimètres et sont au contact avec le troisième placé au-dessus, qui seul est actionné.

La canne est dirigée entre les deux cylindres inférieurs par une gouttière qui s'appelle la bagassière, la canne pressée s'appelant la *bagasse*.

La canne est amenée au moulin par un entraîneur mécanique mis en mouvement par le moulin lui-même.

Les cylindres ont en général 80 centimètres de diamètre et $1^{m},50$ de long; ils écrasent 250000 à 300000 kilogrammes de cannes en vingt-quatre heures. Ils font deux tours par minute. Puis, la bagasse passe dans un bac plein d'eau et remonte pour passer sous un nouveau moulin.

On emploie quelquefois un *défibreur* (Faure ou Bazé). Les cylindres de Faure sont cannelés et tournent à des vitesses différentes.

L'appareil de Bazé consiste en bras d'acier qui hachent la canne tout en conservant des fibres assez longues qui se pressent bien.

La bagasse séparée de son jus sert de combustible. On la sèche au soleil ou sur les chaudières dans lesquelles on la brûle. Les cannes sont souvent encombrantes, et si elles sèchent trop vite en masse elles occasionnent des incendies.

La *diffusion* se fait comme pour la betterave, seulement les diffuseurs sont en forme de tronc de cône de manière à avoir un fond très large qui se vide facilement.

Le coupe-cannes est analogue au coupe-betteraves, mais les couteaux sont des lames coupantes de forme plus simple. On fait tomber la canne de manière qu'elle arrive sous le couteau de manière à donner des sections en forme d'ellipse.

On chauffe plus les diffuseurs qu'en Europe. 100 parties de canne donnent 98 à 110 parties de jus selon la qualité de la canne et l'habileté du fabricant.

On fait subir au jus une défécation. Les jus sortant des moulins sont jaunes et deviennent noirs en fermentant spontanément ; il se forme alors beaucoup de glucose. Donc, il faut traiter le jus sans retard. On le fait bouillir à 100° pour détruire les ferments. Il faut pendant l'ébullition saturer les acides du jus qui feraient intervertir le sucre. On le défèque dans une chaudière à double fond. Le double fond est rempli de vapeur qui échauffe la masse dans laquelle on met 2 à 3 millièmes de chaux à l'état de lait de chaux.

L'albumine se coagule et vient à la surface avec la chaux en excès et la *cérosée*, substance particulière à la canne. On enlève ce chapeau avec des écumoires, et il vient déborder souvent dans une gouttière ménagée à cet effet autour de la chaudière. On décante par un tampon à trous qui va prendre le liquide au milieu de sa masse à l'endroit où il est clair, en évitant le fond et la surface qui sont troubles, et que l'on passera après au filtre-presse.

Pour les jus de diffusion, on ajoute le plus souvent le déféquant dans le diffuseur.

On filtre dans les filtres mécaniques ou sur bagasse ou sur toile. On ne se sert plus de filtre à noir pour les jus bien préparés. On ne fait ni carbonatation, ni aucune autre opération, avant d'évaporer.

**Évaporation.** — On l'a faite longtemps dans une série de chaudières de volumes décroissants, la plus grande étant la plus voisine du foyer et recevant le jus, et les suivantes évaporant le jus déjà concentré des précédentes. Puis, le sirop était versé dans des formes de pains de sucre et se prenait en masse. On terrait la surface avec de l'argile humide dont l'humidité s'écoulait par la pointe en chassant la mélasse. On enlevait la *patte* couverte de terre et la *pointe* pleine de mélasse ; on avait le pain de sucre.

Plus tard, on a évaporé le jus (vesou) dans des bassins dans lesquels se mouvait un arbre horizontal creux en forme de lentilles traversées par de la vapeur à l'intérieur. Des godets sur le pourtour des lentilles prenaient du vesou et le versaient de nouveau en agitant la masse. C'était l'appareil Chenailler déjà décrit.

Aujourd'hui, on emploie le triple-effet et la turbine comme nous avons dit pour le sucre de betterave.

On décolore et on défèque les sirops avec de l'acide sulfureux. Le résultat est bon. Quant aux mélasses, on les vend soit à la distillerie, soit aux fabriques des tafias.

Leur goût est si délicieux qu'on préfère souvent le sucre de second jet qui en contient et qui est recherché à cause de cela.

## RAFFINAGE DU SUCRE

Il faut d'abord échantillonner pour avoir un sucre toujours le même, doué d'un rendement connu à l'avance afin que le travail de l'usine se fasse toujours de la même manière. On fond et on travaille le sucre ainsi mélangé dans une usine autre que celle où on l'échantillonne. En Russie, les raffineries exigent que les sucreries ne fournissent qu'un sucre extra-blanc.

Dans les magasins, on met d'un côté les sucres de betteraves qui sont alcalins, de l'autre ceux de canne qui sont acides. Si l'on traite, dans la raffinerie, des sucres à 88 p. 100 de sucre par exemple, on fait des mélanges tels qu'on ait toujours ce résultat. Donc, on fait des analyses sur le pourcentage en sucre pur, le poids des cendres, l'alcalinité et l'acidité.

Pour relever le degré moyen du sucre traité, on turbine les sucres roux pour leur enlever la mélasse.

On malaxe, on tamise (si l'on peut), on turbine, on clairce à la vapeur.

Quelquefois les sucres de second jet claircés à l'eau sucrée et à la vapeur deviennent très blancs, surtout si on les mélange à de l'outremer bleu ; puis on les clairce de la même manière. Ils s'agglomèrent ; on les casse. C'est faire ce qu'on appelle les *granulés*. Ceci est avantageux parce que les mélasses ainsi obtenues sont très riches en sucre et servent à faire les raffinés ordinaires.

On paye les droits selon la nuance, en Italie ; cela est avantageux pour les fraudeurs car on fait ainsi des sucres blancs avec des sucres roux riches, mais colorés, que l'on blanchit à l'outremer et qui payent alors peu de droits.

A Paris, on mélange, comme il a été dit, dans une trémie pour avoir le sucre neutre et du type déterminé comme teneur en sucre pur.

On mélange le sucre avec de l'eau de manière que la solution marque 37° Baumé. On y ajoute du noir animal pulvérisé (3 p. 100) et 2 p. 100 de sang de bœuf, puis de la baryte.

On chauffe dans une chaudière à serpentin ou à double fond avec malaxeur.

On filtre d'abord dans des sacs de toile (filtres Taylor) ; le courant va de dedans en dehors du sac ou de dehors en dedans (mais alors les sacs sont maintenus rigides par une garniture intérieure en osier). Les boues arrêtées ainsi s'appellent du noir de raffinerie et constituent un bon engrais. Elles renferment des phosphates, des sulfates, des matières azotées et des matières organiques. On décolore le jus limpide avec du noir animal.

La cuite se fait comme en sucrerie, mais en faisant peu le vide et en élevant plus la température. L'appareil est tout en cuivre. On coule la cuite en grains dans des bacs maintenus à 80° par la vapeur circulant dans leur double fond (réchauffoirs).

Dans des bâtiments (emplis) se trouvent les formes des pains. Elles sont en fer, peintes à l'intérieur avec une sorte d'émail et percées à la pointe en bas d'un trou d'abord bouché avec un bouchon de bois. On y coule la cuite qu'on va chercher dans les réchauffoirs d'où elle s'écoule par un robinet dans des bacs à

goulots qu'on déverse dans les formes. Cela peut se faire mécaniquement. Dès qu'une croûte apparaît par refroidissement à la surface d'un pain, on perce la croûte avec un couteau de bois. On brasse la masse encore fluide, puis on la laisse se solidifier. On maintient la pièce à 30° ou, au plus, à 35° et on évite les courants d'air. Les pains sont ensuite portés aux greniers.

Les greniers sont des bâtiments de quatre à cinq étages situés au-dessus de l'empli. Ils sont munis d'un monte-charge (monte-pains). Dans ces bâtiments, il y a des planchers (lits de pains) percés de trous pour y mettre les pains, la pointe en bas. Dessous, sont disposés des planchers inclinés en gouttière pour recueillir la mélasse qui s'écoule et qu'on appelle sirop vert.

On verse sur chaque pain plusieurs clairces de sirop de sucre pur qui déplacent la mélasse.

Quand les clairces passent blanches on met les pains avec leurs formes sur des *sucettes*, c'est-à-dire des tubulures reliées par un tube horizontal dans lequel on fait le vide. La clairce interposée est aspirée. On gratte la base des pains avec un *riflard* (c'est le *planotage*); on les *loche*, c'est-à-dire qu'on les détache de leur forme par des chocs. On les pose sur leur base. On les coiffe d'un capuchon en papier.

Les étuves sont des chambres pour 4000 pains; leur température croît jusqu'à 50°. On égalise les pains (le pied et la tête), on les enveloppe, on les ficelle, on les vend.

Les sirops d'égouttage recuits servent à faire des pains de qualité inférieure.

Les sirops verts, ou mélasse, sont traités par la strontiane ou par le nouveau procédé Steffen. Ils sont d'ailleurs peu abondants, moins même que ne l'accorde la législation. C'est le bénéfice du raffineur.

Au lieu de couler en pains, on peut couler le sucre en tablettes que l'on scie ensuite.

Le changement de la manipulation n'a donc lieu qu'après la cuite.

Les cadres contenant le sucre coulé sont turbinés, ce qui chasse le sirop vert par la force centrifuge et ensuite les clairces introduites par la tubulure centrale de la turbine. On tourne vingt minutes pour chasser le sirop vert, vingt minutes pour que la clairce pénètre les morceaux, vingt-cinq minutes pour qu'elle en sorte.

Les *agglomérés* sont constitués par le sucre sortant de sucrerie (1$^{er}$ jet) qu'on humecte d'une clairce, que l'on comprime et qu'on moule en morceaux en forme de briquettes. On se passe donc ainsi du raffinage. Le sucre aggloméré fond moins vite. En France, on ne l'apprécie pas, on veut du raffiné. Le sucre de canne ne se raffine pas. On l'aime même mieux jaune, à cause de sa bonne odeur.

# NOTE ADDITIONNELLE I

## Stérilisation des eaux potables par l'ozone (procédé Abraham et Marmier).

A l'heure actuelle, la stérilisation de l'eau peut être obtenue par trois procédés : 1° la filtration, 2° l'emploi de la chaleur, 3° l'emploi d'agents bactéricides.

La filtration sur les filtres Pasteur est d'une efficacité certaine quand le filtre est bien entretenu. Mais ce procédé n'est manifestement applicable que pour les petites installations.

Il en est de même pour l'emploi de la chaleur. On ne peut guère songer, en effet, à faire passer toutes les eaux d'alimentation d'une ville dans des chaudières chauffées à 120 degrés. La dépense en charbon serait tout à fait prohibitive, et, en outre, on ne peut pas faire que ce procédé ne rende l'eau plus chaude qu'on ne l'a prise, ce qui est un inconvénient assez grave.

Jusqu'à ces dernières années, la purification microbienne en grand des eaux des villes ne pouvait être faite, et d'une manière très insuffisante, que par le procédé des filtres à sable.

L'eau, passant très lentement à travers une couche épaisse de sable fin, laisse déposer à la surface du sable toutes les boues en suspension. Une abondante végétation microbienne se produit bientôt dans ce dépôt, et, au bout de quelques semaines, la surface du sable est recouverte d'une couche visqueuse à peu près uniforme formée par l'agglomération des microorganismes.

*C'est cette sorte de membrane qui est le véritable filtre.* C'est elle qui retient les microbes et qui les arrête complètement... sauf aux endroits où elle est trop mince, ou bien là où il se produit une déchirure. *Dans ces endroits, tous les microbes passent librement.*

Il est clair, d'après cela, que les filtres à sable peuvent enlever une bonne partie des germes de l'eau, n'en laisser, par exemple, que *deux ou trois cents* par centimètre cube, ou même moins ; mais ces filtres ne donnent qu'une sécurité illusoire, car le filtre ne choisit pas les microbes qu'il laisse passer, et les quelques centaines de microbes auxquels il livre passage peuvent être des germes du choléra ou de la fièvre typhoïde.

## Stérilisation par l'ozone.

Quand on veut détruire les germes de l'eau au moyen d'un agent bactéricide, il faut que ce corps satisfasse aux conditions suivantes :

1° *Être peu soluble dans l'eau* afin qu'on puisse en mettre un excès sans crainte; 2° *être instable et disparaître de l'eau sans y laisser aucune matière nuisible*; 3° *détruire tous les microbes pathogènes* et ne laisser dans l'eau qu'un très petit nombre de microbes inoffensifs.

Parmi beaucoup d'antiseptiques déjà proposés, seul l'ozone satisfait à ces conditions : 1° l'ozone est très peu soluble dans l'eau; 2° l'ozone est instable, et, par sa décomposition, il ne laisse dans l'eau que de l'oxygène; 3° l'ozone détruit tous les germes pathogènes de l'eau (choléra, fièvre typhoïde, etc.).

**Stérilisation.** — MM. Abraham et Marmier ont employé les premiers pour la stérilisation de l'eau par l'ozone une tour analogue aux tours classiques de Gay-Lussac. L'eau y ruisselle sur des matériaux inertes pendant que l'air ozoné, à 6 milligrammes par litre, circule dans leurs intervalles. La stérilisation de l'eau est obtenue ainsi dans des tours de quelques mètres de hauteur.

Les toxines sont tuées en même temps que les microbes. Il est, du reste, à supposer que le mode d'action de l'ozone est le même dans les deux cas : il est probable que la mort des microbes est due à une oxydation légère des matières protéiques de leur cellule.

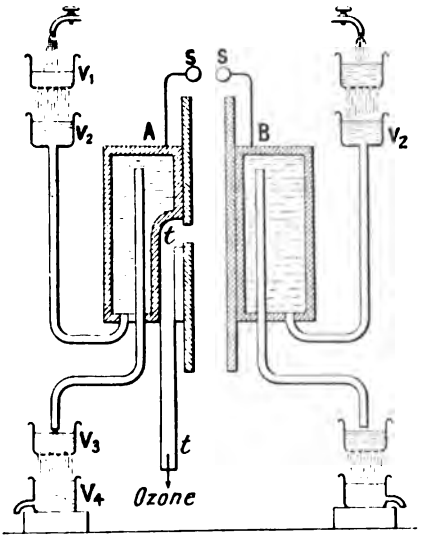



Fig. 1. — Schéma de l'appareil à ozone de MM. Abraham et Marmier.

**Production de l'ozone.** — L'ozone est produit dans des appareils à effluves analogues à l'appareil classique de M. Berthelot. Leur disposition est représentée, schématiquement, dans la figure ci-contre (fig. 1). Deux électrodes plates A et B sont suspendues de manière que leurs faces soient parallèles. Deux lames de glace sont appliquées sur ces disques, contre les faces en regard, et laissent entre elles un intervalle dans lequel se produisent les effluves.

L'appareil est enfermé dans une caisse étanche. L'air préalablement desséché, que l'on envoie dans cette caisse, passe dans la nappe des effluves, et sort par le tube collecteur qui traverse l'une des électrodes.

Pour obtenir une concentration suffisante de l'air ozoné, on est obligé d'employer une forte densité d'effluves, et de dépenser, par conséquent, sur chaque centimètre carré d'électrode, une quantité d'énergie relativement considérable. Il en résulte que ces électrodes s'échaufferaient fortement et que le rendement en ozone des appareils tomberait à très peu de chose, si l'on n'employait pas un artifice pour empêcher l'échauffement.

MM. Abraham et Marmier assurent le refroidissement des électrodes en faisant circuler de l'eau sans aucune interruption. On ne peut pas, cependant,

mettre les appareils en communication avec les conduites d'eau sans précautions. Ces appareils seraient en *court-circuit*; le courant électrique passerait d'une électrode à l'autre par l'intermédiaire de la canalisation d'eau et aucune effluve ne se produirait.

On tourne la difficulté dans les appareils Marmier et Abraham, en coupant la canalisation d'eau à l'entrée et à la sortie par des *appareils à pluie*. L'eau tombe goutte à goutte, et la circulation continue de l'eau est assurée en même temps qu'un isolement électrique très parfait. Cette disposition est représentée sur la figure.

On y voit encore un appareil auxiliaire S S. C'est une sorte de soupape de sûreté électrique. Elle est formée de deux boules métalliques en communication avec les électrodes. Quand la différence de potentiel atteint la limite que l'on s'est imposée, des étincelles éclatent en S S, et la différence de potentiel ne monte plus. En outre, ces étincelles provoquent dans le circuit des oscillations hertziennes qui favorisent la production de l'ozone.

**Production du courant.** — La production du courant ne présente rien de particulier. On emploie des courants alternatifs dont le voltage est élevé à la valeur voulue au moyen d'un transformateur ordinaire donnant quelques milliers de volts.

**Usine de stérilisation.** — D'après tout ce que nous venons de voir, une usine de stérilisation comprend trois parties, comme le représente notre diagramme (fig. II).

En *b* une première pompe relève l'eau d'une rivière pour la faire passer dans la colonne de stérilisation *d* au bas de laquelle une pompe élévatoire *i* puise l'eau stérile pour l'envoyer dans les bassins de distribution *j*. L'air ozoné circule dans la colonne de bas en haut, et sort épuisé en *f*.

La production de l'ozone est assurée par un ozoneur *k* dans lequel l'air est envoyé par un ventilateur *m* après avoir été desséché dans un dessiccateur *l*.

L'énergie est fournie aux bornes *p*, *q*, de l'ozoneur par le secondaire d'un transformateur *t*, qui élève la tension du courant d'un alternateur. En *n* est la soupape électrique dont nous avons expliqué le rôle.

**Applications réalisées. — Résultats. — Prix de revient.** — Les procédés de stérilisation par l'ozone de MM. Abraham et Marmier sont actuellement employés par la ville de *Cosne* pour la totalité des eaux d'alimentation (100 mètres cubes à l'heure) — par la Brasserie de la Méditerranée, à Marseille, pour la totalité des eaux qui servent dans l'usine (20 mètres cubes à l'heure) — et dans les mines du Boléro, pour une puissance du même ordre.

Des expériences destinées à contrôler les dires des auteurs et qui ont été suivies d'expertises officielles, ont été faites, tout d'abord à Lille, dans l'usine élévatoire d'Emmerin (1898-1899), sur des quantités d'eau qui ont dépassé 2 000 mètres cubes par jour. La commission d'expertise était composée de MM. le Dr Roux, directeur de l'Institut Pasteur, le Dr Calmette, directeur de l'Institut Pasteur de Lille, Bouriez, Buisine, experts chimistes et le Dr Staes-Brame, adjoint au maire de Lille.

Depuis cette époque, l'administration de l'Assistance publique a fait procéder à Paris à de nouveaux essais sur un appareil de moindre puissance. Le rapport d'expertise a été fait par M. le Dr Grimbert, pharmacien en chef de

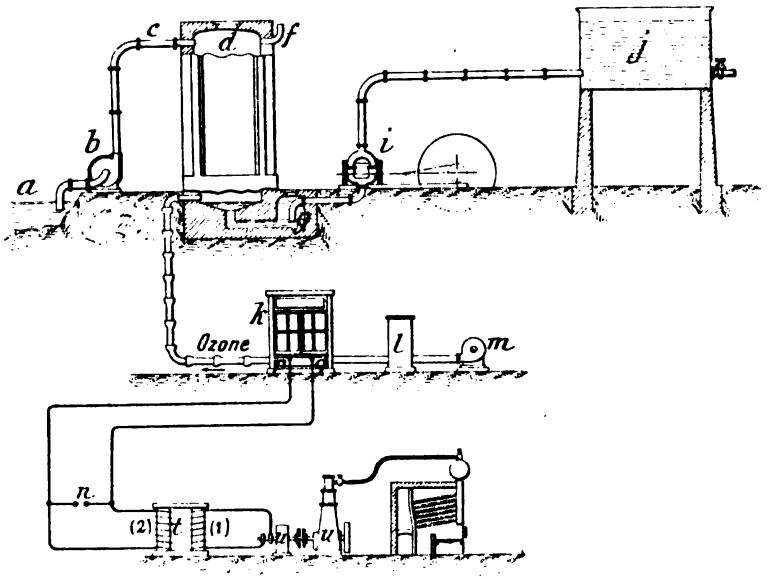



Fig. II. — Installation d'une usine d'ozone par le procédé Abraham et Marmier.

l'hôpital Cochin et par M. Desbrochers des Loges, ingénieur de l'administration. Voici quelques-uns des résultats des expériences bactériologiques de ces deux expertises :

*Expériences de Lille.*

| | |
|---|---|
| 11 décembre 1898. | Eau brute, 2200 germes par centimètre cube.<br>Eau traitée, *un* germe de *Bacillus subtilis* (1) dans 74 centimètres cubes d'eau. |
| 27 janvier 1899... | Eau brute, 1170 germes par centimètre cube.<br>Eau traitée, *deux* germes de *Bacillus subtilis* dans 146 centimètres cubes d'eau. |

*Expériences de l'Assistance publique.*

On a employé de l'eau de Seine additionnée d'une grande quantité de culture de *Bacterium coli*.

Nous donnerons, enfin, une partie des conclusions des experts :

| | Réaction de l'indol. | Culture sur peptone. | Nombre de germes. |
|---|---|---|---|
| Eau brute..... | Positive. | Positive. | *Innombrable.* |
| Eau traitée..... | Négative. | Négative. | *Zéro.* |

*Expériences de Lille.* — « 1° Tous les microbes pathogènes sont parfaite- « ment détruits par le passage dans la colonne ozonatrice ; 2° l'ozonisation de « l'eau n'apporte dans celle-ci aucun élément étranger préjudiciable à la « santé ; au contraire, l'emploi de l'ozone présente l'avantage d'aérer énergi-

(1) Le *Bacillus subtilis*, microbe du foin, est tout à fait inoffensif pour l'homme et les animaux.

« quement l'eau et de la rendre plus saine et plus agréable pour la consomma-
« tion, sans lui enlever aucun de ses éléments minéraux utiles. »

*Expériences de l'Assistance publique.* — « Au point de vue bactériolo-
« gique, l'appareil de MM. Marmier et Abraham donne entière sécurité. Les
« stérilisateurs les plus satisfaisants à tous égards sont, pour un fort débit —
« 1 mètre cube et au delà à l'heure, — le stérilisateur à ozone procédé Marmier
« et Abraham. L'appareil a été essayé à un débit moyen, mais c'est un appa-
« reil à fort débit et la dépense diminue avec les débits forts. »

Cette dernière observation nous amène à indiquer en terminant quel est le prix de revient de ces procédés de stérilisation. Pour les petites quantités d'eau, la stérilisation coûte un prix insignifiant : on stérilise plusieurs litres d'eau à la minute en ne dépensant pas plus d'électricité que pour tenir allumée une lampe à incandescence.

Pour les installations plus importantes, le prix de revient du mètre cube d'eau stérile est voisin de *un centime* et il peut tomber bien en dessous quand il s'agit d'une grande ville, ou quand l'usine de stérilisation peut être annexée à une installation déjà existante.

# NOTE ADDITIONNELLE II

## Grillage mécanique de la pyrite.

Les dimensions principales du four Herreshoff, type 5 tonnes, employé dans une usine, sont : diamètre extérieur, $3^m,800$; diamètre intérieur, $3^m,100$; hauteur totale, $6^m,000$ (fig. III).

Il est divisé, dans le sens vertical, en huit étages, par neuf dalles circulaires.

L'arbre creux, vertical, qui passe au centre, est animé d'un mouvement de rotation continu (environ 30 tours à l'heure). Une circulation active d'air, par tirage naturel, l'empêche d'atteindre une température nuisible à sa résistance.

Les deux bras fixés sur l'arbre, à chaque étage, sont munis de palettes destinées à faire avancer la pyrite tantôt du centre à la périphérie, tantôt de la périphérie au centre.

Des ouvertures, pratiquées alternativement au centre et à la périphérie des dalles, permettent à la pyrite de descendre d'un étage sur l'autre pendant que les gaz circulent en sens inverse, le grillage étant ainsi méthodique.

Les bras sont posés très rapidement (en moins de dix minutes) et très facilement sur l'arbre par un système d'emmanchement à baïonnette indiqué par les croquis (fig. IV, V et VI).

L'arbre tourne sur billes; il est mû par vis sans fin et roue hélicoïdale.

A la partie supérieure du four se trouve une trémie formant réservoir de pyrites; elle est placée sur un appareil de distribution (piston plongeur à mouvement rectiligne alternatif), actionné par l'arbre central au moyen de cannes permettant de régler le débit.

Sur cette même partie supérieure se trouvent quatre sorties des gaz de grillage qui se réunissent dans deux collecteurs puis dans un collecteur, pour se rendre à la chambre à poussières et ensuite aux appareils utilisant l'acide sulfureux.

On sait que le grillage des minerais sulfurés est fonction très complexe de :

La finesse du minerai;

La température;

Le temps;

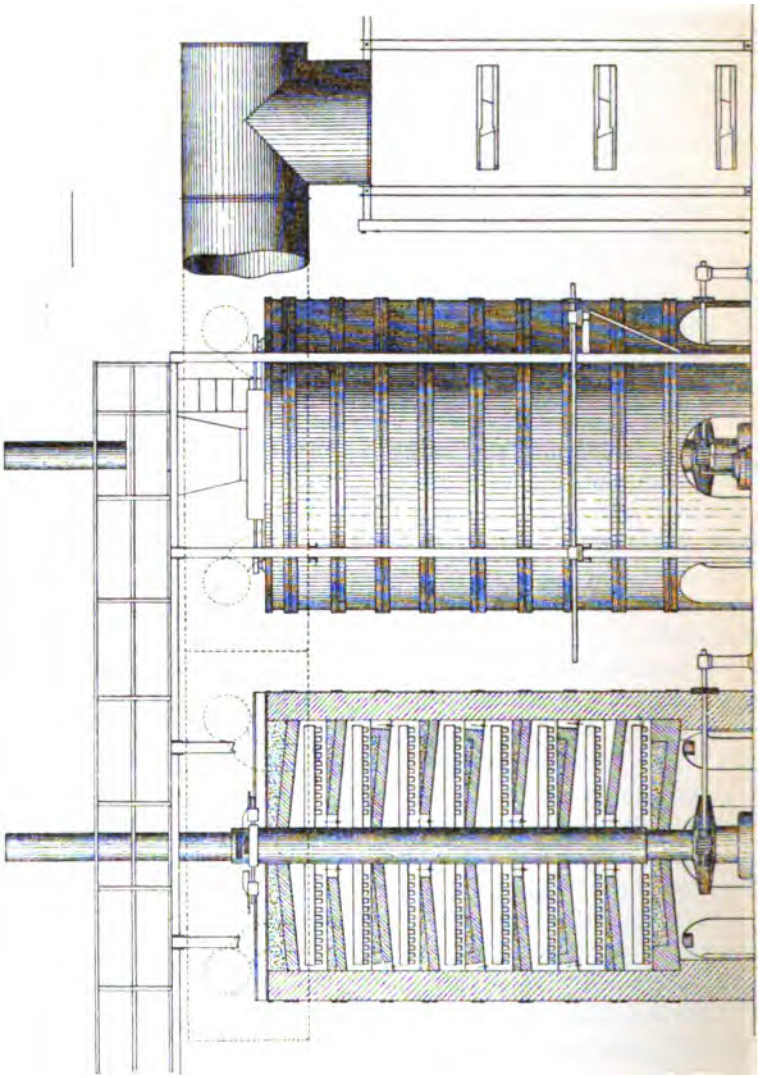
La surface de grillage.

Le four Herreshoff a été étudié en vue de satisfaire aux différentes valeurs que peuvent prendre, dans la pratique, les trois dernières variables.

La grosseur la plus favorable du grain pour un grillage complet et rapide est 2 millimètres; au-dessus de cette grosseur, le temps de séjour dans le four doit être augmenté dans des proportions telles que son rendement diminue, et, par

conséquent, il est moins bien utilisé. Au-dessous de cette grosseur, le grillage s'effectue toujours très bien, même pour les slimes, mais une assez grande quantité de poussières est entraînée par les gaz de combustion.

La pyrite de fer, $FeS^2$, provenant de minerais naturels ou de minerais cui-



FOUR HERRESHOFF
— • —
Ensemble

Fig. III.

vreux décuivrés par cémentation à l'air et contenant de 48 à 52 p. 100 de soufre, est grillée sur le pied de 5 000 à 5 500 kilogrammes par jour et par four, tout en ne laissant que de 0,35 à 0,80 p. 100 de soufre dans le produit grillé.

Si la gangue contient de la chaux, de la baryte, il restera en outre la proportion de soufre nécessaire à la transformation de ces bases en sulfates.

De même, s'il y a du cuivre ou du zinc dans le minerai, il restera la proportion de soufre nécessaire pour les transformer en sulfates, car la température

maxima du four Herreshoff ne permet que difficilement la décomposition du sulfate de cuivre et ne permet pas du tout celle du sulfate de zinc.

Quand il s'agit de grillage pour fusion ultérieure pour mattes, c'est-à-dire lorsqu'on désire laisser dans le minerai grillé de 5 à 15 p. 100 de soufre, le débit

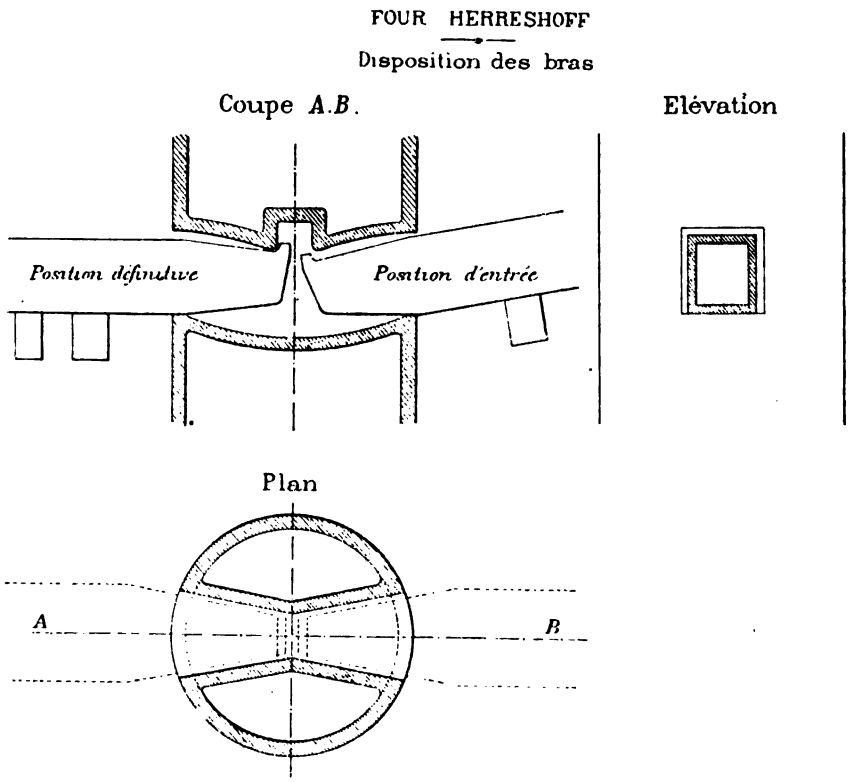



Fig. IV, V et VI.

du four peut atteindre de 15 à 20 tonnes par jour (la vitesse de grillage décroissant très rapidement avec la teneur en soufre).

On peut griller, sans emploi de combustible auxiliaire, les pyrites jusqu'au minimum de 30 p. 100 de soufre.

Le travail de grillage de la pyrite menue dans les fours à tablettes ou à dalles est pénible, aussi depuis longtemps les industriels et les constructeurs ont-ils cherché une solution mécanique.

Parmi les inventions dont l'exécution a été réalisée, se trouve le four de Spencer, four à dalles du type courant ou légèrement modifié, dans lequel les râteaux sont mus mécaniquement. La partie pénible du travail était supprimée, mais le nombre d'hommes employés restait le même. Un grand nombre d'inconvénients ont fait que ce four n'est plus employé que dans quelques rares usines.

Un autre type a été créé, il y a environ trente ans, par Mac Dougal, puis d'autres par Frasch, et enfin, en Amérique, par M. J.-B.-F. Herreshoff, auteur

de perfectionnements successifs. Leur principe consistait à faire avancer la pyrite sur des dalles circulaires, tantôt vers le centre, tantôt vers la périphérie, au moyen de râteaux fixés à un arbre vertical animé d'un mouvement de rotation continu.

En moins de quatre années, 450 appareils Herreshoff furent mis en fonctionnement, soit 330 en Amérique, 120 sur l'ancien continent.

En ce qui concerne la main-d'œuvre, un homme peut surveiller et charger huit fours. Quand il n'y a que peu d'unités, deux par exemple, on peut confier ce service aux surveillants de chambres.

Les autres frais de main-d'œuvre sont ceux nécessités par le transport des pyrites au pied d'une chaîne ou d'un élévateur, et par l'enlèvement des résidus.

La force motrice nécessaire pour actionner une unité est, en moyenne, d'un demi-cheval mesuré sur le moteur.

1445-04. — Corbeil. Imprimerie Éd. Crété.

15.255
2nd

This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.

Please return promptly.

Chem 7109.05.5
Traite de chimie appliquee,
Cabot Science
003408633
3 2044 091 943 985